

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

**CONTROLE DA EMISSÃO VISÍVEL DE NANOPARTÍCULAS
BASEADAS EM ÓXIDO DE ZINCO**

Ana Laura Curcio

Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues
Orientador

São Carlos (SP)

2021

Ana Laura Curcio

**CONTROLE DA EMISSÃO VISÍVEL DE NANOPARTÍCULAS
BASEADAS EM ÓXIDO DE ZINCO**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador:

Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues

São Carlos - SP

Fevereiro de 2021

Curcio, Ana Laura

Controle da emissão visível de nanopartículas baseadas em óxido de zinco / Ana Laura Curcio -- 2021. 164f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Ariano De Giovanni Rodrigues

Banca Examinadora: Ariano De Giovanni Rodrigues, Alexandre Mesquita, Lorena Dariane da Silva Alencar, Luís Fernando da Silva, Marcio Peron Franco de Godoy

Bibliografia

1. Óxido de Zinco. 2. Espectroscopia Raman. 3. Fotoluminescência. I. Curcio, Ana Laura. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Ana Laura Curcio, realizada em 25/02/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Marcio Peçon Franco de Godoy (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (UNESP)

Profa. Dra. Lorena Dariane da Silva Alencar (IFMS)

Obs: Por ter sido uma defesa online, em época de pandemia, o presidente da banca, seguindo orientações da ProPG, assinou por todos os membros após suas concordâncias.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedicatória

A comunidade acadêmica que está em constante batalha para conseguir “seu lugar ao sol”.

“Gosto de ser gente porque, inacabado, sei que sou um ser condicionado, mas consciente do inacabamento, sei que posso ir mais além dele. Esta é a diferença profunda entre o ser condicionado e o ser determinado.”

AGRADECIMENTOS

Gratidão é a reconhecimento pelas situações e dádivas que a vida nos proporcionou e ainda nos proporciona, eu me sinto grata por estar viva e ter pessoas especialmente cativantes ao meu redor. Tenho que reconhecer que não conseguiria seguir essa caminhada sozinha, então agradeço as pessoas que foram responsáveis por me dar forças para continuar e me auxiliaram quando mais precisei.

Sou muito grata à meus pais, Joana Tonon e Valdemar Curcio, à minha irmã Marcela, pois em meio a tantas dificuldades sempre se desdobram para me apoiar a seguir a carreira escolhida. Também agradeço ao meu companheiro Haroldo Oliveira de Almeida Leite, que foi um grande ouvinte dos meus trabalhos e projetos, sempre me ajudou durante todas minhas crises (não foram poucas) e sempre me incentivou a continuar acreditando em meu potencial.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues que supervisionou continuamente o desenvolvimento desse projeto, ensinando e compartilhando seus conhecimentos para fundamentar e complementar a minha base acadêmica, proporcionando ricos diálogos sobre Física e além disso, agradeço pela compreensão, amizade e dedicação nesses anos.

Preciso dar o crédito à todos que me auxiliaram e colaboraram de forma direta ou indiretamente para o processo de síntese desse trabalho, então agradeço:

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani por sua amizade, suporte acadêmico e contribuições científicas nesse processo.

Ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita pela amizade, conselhos e por sempre estar disponível para me auxiliar academicamente.

Ao Prof. Dr. Marcio Daldin e Dr. José F. M. Domenegueti pelo suporte acadêmico, contribuição e medidas de fotoluminescência feitas no laboratório de Óptica do Departamento de Física-UFSCar.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e Dra. Amanda Gouveia e sua equipe do LIEC-USFCar pelo suporte acadêmico e medidas de microscopia eletrônica de varredura.

A Natália Aparecida Zanardi pelas “prosas”, apoio acadêmico e por ter realizado as medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Aos Prof. Dr. Francisco José dos Santos, Prof. Alexandre Mesquita e Prof. Fábio Simões de Vicente pela disponibilidade dos equipamentos de DSC/TGA, ao técnico Leandro Xavier e ao amigo Alisson H. F. Marques que me auxiliaram e acompanharam durante as medidas de DSC/TGA no Departamento de Física da UNESP Rio Claro.

A secretaria, coordenadores, professores da PPGFIS-UFSCAR, e em especial aos professores Marcio Peron Franco de Godoy, Alexandre Gualdi, Fábio L. Zabotto e Maycom Motta por apresentarem maestria na arte docente e à secretária Heloísa H. P. Meneghelli que sempre foi muito atenciosa.

A todos os membros, funcionários e técnicos do Departamento de Física da UFSCar.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UNESP de Rio Claro que sempre me acolheram com carinho e respeito.

Aos amigos do Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman - UFSCar pelo apoio acadêmico: Renilton Correa, Thiago Rodrigues, Jaldair, Rafaela, Ben e David.

Aos amigos que sempre me apoiaram durante minha trajetória, em especial Raphael Rodrigues, Bruna Leal, Larissa De Nardi, Ivani Menezes, Everlin Caroline Ferreira, Gabriela Silva, Marcelo Pedroni, Mariana Baptistella, Tereza C. Ramponi, Bruna Patrocínio e Ronaldo Araújo. Aos amigos que fiz em São Carlos e ajudaram à promover a minha saúde mental através da dança: Karina Gonzalez, Etevaldo Costa, Ângelo, Tawana e Idália.

A PPGFIS-UFSCAR, CAPES, CNPQ e FAPESP que merecem destaque por resistir enfrentando e por apoiar os projetos científicos do país e mais que isso, por tornar viável e amparar financeiramente o desenvolvimento deste trabalho em meio às grandes dificuldades que a ciência vêm enfrentando.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo do processo de síntese e caracterização de propriedades estruturais, vibracionais e ópticas de nanoestruturas de composto $Zn_{1-x}Cd_xO$. As amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ foram sintetizadas através do método de mecano-síntese, em um intervalo de composições entre $0 \leq x \leq 0.01$ e através do método solvotermal assistido por micro-ondas, com $0 \leq x \leq 0.05$. Essas concentrações de dopante foram selecionadas com a finalidade de se preservar a estrutura cristalina do material e conseqüentemente todas as propriedades relacionadas à estrutura. Como as modificações induzidas por esses níveis de dopagem são difíceis de serem investigadas usando experimentos convencionais de difração de raios X, fez-se necessário desenvolver um método alternativo baseado em espectroscopia Raman que se mostrou sensível a diferenças estruturais em sistemas ZnO com dimensões características em escala nanométrica. As amostras produzidas por mecano-síntese apresentaram a emissão no visível sendo composta por cinco contribuições espectrais associadas. O método de síntese desenvolvido permite o controle da intensidade relativa dessas contribuições, o que possibilita fortes ajustes da emissão, produzindo deslocamentos de seus máximos em até 80 nm. Devido à grande razão área-volume e a possibilidade de se controlar a morfologia, as partículas produzidas por mecano-síntese nos permitiram estabelecer o limite em que a emissão fotoluminescente visível é dominada por defeitos pontuais internos, cuja densidade é controlada através de dopagem, ou governada por efeitos de superfície. Isso abre possibilidades de controle adicional dessa emissão através de ajustes dos parâmetros de síntese. A análise das amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas mostrou que a ordem estrutural de longo alcance diminui conforme aumentamos a quantidade de dopante e possivelmente esses efeitos estruturais estão relacionados a essa mudança da energia de *gap* do material, uma vez que esse fenômeno pode estar ligado ao aumento da dificuldade de mobilidade eletrônica em estruturas desordenadas. A comparação dos espectros Raman das amostras dopadas indica que o sistema produzido por solvotermal apresenta um confinamento quântico mais intenso enquanto o sistema produzido por mecano-síntese apresenta uma maior densidade de estados eletrônicos associados a defeitos pontuais. A utilização de diferentes parâmetros adotados no processo de síntese se mostra como um meio eficiente para controle seletivo dos espectros de emissão da nanopartículas baseadas em ZnO para ambos mecanismos de síntese, permitindo a modulação seletiva das emissões ópticas mantendo a ordem de longo alcance da estrutura cristalina.

Palavras Chave: ZnO e $Zn_{1-x}Cd_xO$, nanopartículas, fotoluminescência, mecano-síntese, solvotermal assistido por micro-ondas.

Abstract

We present a study of the synthesis processes and of the structural, vibrational and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ nanostructured system. The $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ samples were synthesized using mechanosynthesis method, in the compositional range $0 \leq x \leq 0.01$ and through the microwave assisted solvothermal method with $0 \leq x \leq 0.05$. These dopant concentrations were chosen with the aim of preserving the crystallographic structure of the matrix and, consequently, all the physical properties related to the structure. Since the modifications induced by doping in these proportions are difficult to be investigated using conventional x-ray diffraction experiments, the development of an alternative method based on Raman spectroscopy that was needed. Such method has proved to be very sensitive in identifying structural modifications in ZnO systems with dimensions in nanometer scale. The samples produced by mechanosynthesis presented the visible emission being composed of five associated spectral contributions. The developed synthesis method enables the control of the relative intensity of these contributions, which provides the possibility to strongly adjust the visible emission, producing displacements in its maximums up to 80 nm. Due to the large surface-to-volume ratio and the possibility of controlling the morphology, the particles produced by mechanosynthesis allowed us to establish the limit in which the visible photoluminescent emission is dominated by internal point defects, whose density is controlled through doping, or ruled by surface effects. This opens the possibility of an additional control of this emission through adjustments to the synthesis parameters. The analysis of samples produced by solvothermal technique showed that the long-range order decreases as the dopant proportion is increased and that these structural effects are the possible agents of the changes in the gap energy, since this phenomenon may be linked to the decrease in the electronic mobility in disordered structures. The comparison of the Raman spectra of the doped samples indicates that the system produced by solvothermal synthesis presents a stronger quantum confinement, while the system produced by mechanosynthesis has a higher density of electronic states associated with point defects. The use of different parameters adopted in the synthesis processes is an efficient way for the selective control of the emission spectra of ZnO-based nanoparticles in both synthesis mechanisms, allowing the selective modulation of optical emissions, preserving the long-range order of the crystalline structure.

Keywords: ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, nanoparticles, photoluminescence, mechano synthesis method, microwave assisted solvothermal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 <i>O estado da arte do ZnO.....</i>	20
1.2 <i>Objetivos</i>	23
1.3 <i>Propriedades físicas e defeitos em ZnO</i>	24
2. FUNDAMENTOS DE FÍSICA	31
2.1 <i>Vibração molecular</i>	31
2.2 <i>Espalhamento Raman</i>	37
2.3 <i>Nano-semicondutores e confinamento quântico.....</i>	42
2.4 <i>Fotoluminescência</i>	44
3. MATERIAS E MÉTODOS	46
3.1 <i>Rotas de síntese.....</i>	46
3.2 <i>Difração de raios X (DRX).....</i>	52
3.3 <i>Espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência.....</i>	53
3.4 <i>Espectroscopia óptica UV-Vis</i>	57
3.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	58
3.6 <i>Termogravimetria (TGA).....</i>	58
4. ANÁLISES PRELIMINARES.....	60
4.1 <i>Difração de raios X.....</i>	60
4.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	65
4.3 <i>Espectroscopia óptica UV-Vis</i>	69
4.4 <i>A definição das amostras para o desenvolvimento do projeto</i>	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1 <i>Uso de espectroscopia Raman na investigação estrutural e eletrônica de sistemas baseados em ZnO em escala nanométrica.....</i>	75
5.2 <i>Efeitos da inserção de cádmio na fotoluminescência do ZnO.....</i>	89
5.2.1 <i>Caracterizações preliminares.....</i>	90
5.2.2 <i>Desvendando os efeitos da fotoluminescência visível para o ZnO e ZnCdO.....</i>	98
5.2.3 <i>Conclusões da seção 5.2.....</i>	105
5.3 <i>Competição entre efeitos de dopagem e efeitos de superfície</i>	106
5.3.1 <i>ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C</i>	116
5.3.2 <i>ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C</i>	123

5.3.3	<i>Conclusões da seção 5.3.....</i>	<i>127</i>
5.4	<i>Síntese e caracterização das amostras à base de ZnO produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas.....</i>	<i>128</i>
5.4.1	<i>Efeitos ópticos associados à ZnCdO produzido por solvotermal assistido por microondas.....</i>	<i>134</i>
5.4.2	<i>Comparação qualitativa entre as características das nanopartículas produzidas pelos dois diferentes métodos.....</i>	<i>145</i>
	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	154
	TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO	156
	REFERÊNCIAS	157

FIGURAS

Figura 1 — A estrutura de ZnO hexagonal (<i>wurtzita</i>). Fonte:Retirada da referência [12].	21
Figura 2 — Diagrama de bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes em $T= 0$ K. Em que BV é a banda de valência, BC é a banda de condução, E_g é a energia de <i>gap</i> , E_V é a energia do último nível (mais energético) da BV, E_C é a energia do primeiro nível (menos energético) da BC e E_F a energia do nível de Fermi. Fonte:fornecido pela autora adaptado de [34].	24
Figura 3 — Níveis de energia introduzidos por éxcitons. Fonte: Fornecida pela autora com base na referência [38].....	26
Figura 4 — Recombinação de éxcitons assistido por dois fônons ópticos em $k = 0$. Fonte: Fornecida pela autora com base na referência [38].	26
Figura 5 — a) Mecanismo de emissão pela interação coulombiana entre um nível doador e um nível aceitador e b) Energia de emissão variando com a distância r de separação entre o par doador-aceitador. Fonte: Fornecida pela autora com base na referência [38].....	27
Figura 6 — Emissão radiativa através de defeitos profundos na banda proibida. Transição de um nível doador para a banda de valência e transição da banda de condução para um nível aceitador. Fonte: Fornecida pelo autora com base na referência [38].	28
Figura 7 — A figura ilustra as coordenadas cartesianas para cada átomo. Nesse caso, são necessárias 9 coordenadas para a descrição do movimento. Fonte: Fornecida pela autora.	31
Figura 8 — Representação de dois átomos em relação ao centro de massa (C.G.), sendo m_1 e m_2 as massas de cada átomo e r_1 e r_2 as posições em relação ao C.G. Fonte: Fornecida pela autora.	32
Figura 9 — Representação dos possíveis espalhamentos produzidos por um material qualquer quando recebe a radiação monocromática de frequência ν_0 . Fonte: Fornecida pela autora.	37
Figura 10 — Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh. Fonte: Fornecida pela autora.	39
Figura 11 — Representação da interação fóton-elétron-fônon em níveis vibracionais. Fonte: Fornecida pela autora.....	40
Figura 12 — Representação do efeito de confinamento quântico para alguns sistemas. Fonte: Fornecida pela autora.....	43
Figura 13 — Representação das rotas: <i>top-down e bottom-up</i> . Fonte: Fornecida pela autora.	47
Figura 14 — Mecano-síntese baseada em método de reação de estado sólido. Fonte: Fornecida pela autora.....	49

Figura 15 — Amostras de ZnO com diferentes tempos de moagem. Fonte: Fornecida pela autora.	49
Figura 16 — Processo de síntese de ZnO através do método solvotermal assistido por micro-ondas. Fonte: Fornecida pela autora.	52
Figura 17 — Espectrômetro T 64000. Fonte: Foto retirada da referência [60].....	54
Figura 18 — Espectrômetro HR 800 Evolution micro-Raman. Fonte: Foto retirada da referência [60].....	55
Figura 19 — Criostato Janis CCS-350S de ciclo fechado (móvel) acoplado ao espectrômetro Raman e o porta amostra adaptado para pós. Fonte: Foto adaptada da referência [61]	56
Figura 20 — Criostato de circuito fechado de hélio (Janis, modelo CCS – 150). Fonte: Fornecida pela autora.....	57
Figura 21 — Espectrofotômetro UV-Visível - Agilent, modelo Cary 5000. Fonte: Fornecida pela autora.....	58
Figura 22 — a) Difratoograma de raios X do ZnO produzido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas. b) Imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura para o ZnO solvotermal – imagens feitas no DF- UFSCar.	61
Figura 23 — a) Difratoogramas de raios X para as amostras dopadas $Zn_{1-x}Cd_xO$ com $x = 0.01$; estão apresentadas as amostras feitas pelo método solvotermal assistido por micro-ondas, mecano-síntese sem processamento térmico ($ZnCdO$) e mecano-síntese. b) Difratoogramas de raios X normalizados em relação ao pico em 32° , no aumento da figura é mostrado o comportamento para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$	63
Figura 24 — Difratoogramas de raios X para as amostras dopadas $Zn_{1-x}Cd_xO$ com $x = 0.005$ e $x = 0.0025$	63
Figura 25 — Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para o $Zn_{1-x}Cd_xO$, $x = 0.01$, a) sem tratamento térmico, b) $200^\circ C$, c) $400^\circ C$, d) $700^\circ C$ e e) solvotermal.	64
Figura 26 — Identificação dos modos vibracionais dos espectros Raman. a) ZnO comercial e ZnO solvotermal e b) $Zn_{1-x}Cd_xO$, $x = 0.01$ normalizando a linha de base para as amostras $Zn_{0.99}Cd_{0.01}$ $700^\circ C$ e $Zn_{0.99}Cd_{0.01}O$ $400^\circ C$. onde as marcações (*) são linhas de plasma do laser.....	66
Figura 27 — Espectros Raman para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ feitas com as linhas de emissão 457 nm para as diferentes concentrações; a) $x = 0.0025$, b) $x = 0.005$ e c) $x = 0.01$	67
Figura 28 — Relação de intensidade Raman versus temperatura, considerando o modo E_2^{high} (437 cm^{-1}) e o modo $E_1(LO)$ (581 cm^{-1}) para o $Zn_{1-x}Cd_xO$ para a linha 457 nm.	68

Figura 29 — Relação de intensidade Raman versus temperatura, considerando o modo E_2^{high} (437 cm^{-1}) e o modo $E_1(\text{LO})$ (581 cm^{-1}) para o ZnO comercial para a linha 457 nm.	68
Figura 30 — Medidas experimentais da absorbância pela energia para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, a) $x = 0.01$, b) $x = 0.005$ e c) $x = 0.0025$	70
Figura 31 — Representação das regiões de <i>gap</i> direto para as amostras $\text{Zn}_{0.99}\text{Cd}_{0.01}\text{O}$, a) são apresentados os espectros normalizados pelo coeficiente de absorção, e o <i>gap</i> principal do ZnO (E_g) e o <i>gap</i> direto no aumento 1. Em b) está representada a região 1 do aumento, utilizamos o método de Tauc para essa região.	70
Figura 32 — Difrátogramas de raios x para amostras com $x = 10\%$ de Cd na matriz ZnO. A figura mostra $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{O}$ moído por 5 horas (ZnCdO) e as amostras submetidas a tratamento térmico de 200°C , 400°C e 700°C	73
Figura 33 — Difrátogramas de raios x para amostras com $x = 0; 0.005; 0.01; 0.05; 0.10$ e 0.025 de Cd na matriz ZnO produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas. As amostras com 10% e 25% de Cd apresentaram indícios de segunda fase ($\text{Cd}(\text{OH})_2$).	73
Figura 34 — Medidas TGA e DTG para a amostra $x = 25\%$ de Cd produzida por mecano-síntese.	74
Figura 35 — Difrátogramas de raios X para as amostras de ZnO moídos por tempos diferentes. a) Identificação dos picos e b) comparação das intensidades e largura dos picos.	77
Figura 36 — Difrátogramas de raios X para as amostras de ZnO moídos por tempos diferentes para planos cristalográficos diferentes, em a) plano (102) e b) plano (110).	78
Figura 37 — Tamanho médio de cristalito obtido pelo método de Scherrer em função do tempo de moagem.	79
Figura 38 — Espectros Raman para a linha de excitação $\lambda = 457 \text{ nm}$ para as amostras com diferentes tempos de moagem.	81
Figura 39 — Espectros Raman com linhas diferentes de excitação para as amostras com diferentes tempos de moagem.	82
Figura 40 — Relação entre a razão $I_{E_1(\text{LO})}/I_{E_2^{\text{high}}}$ e os diferentes tamanhos de cristalito para as linhas de excitação $\lambda = 457 \text{ nm}$, $\lambda = 488 \text{ nm}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$ e $\lambda = 633 \text{ nm}$	83
Figura 41 — a) Medidas de absorção para as amostras com diferentes tempos de moagem. b) Espectros normalizados pelo coeficiente de absorção, e o <i>gap</i> principal do ZnO (E_g).	85
Figura 42 — Relação entre o tamanho de cristalito D e energia do bandgap E_g	86
Figura 43 — Relação entre a razão das intensidade dos picos $I_{E_1(\text{LO})}/I_{E_2^{\text{high}}}$ e a energia do <i>gap</i> E_g	87

Figura 44 — Difractogramas de raios X para as amostras: ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZndO 700 °C.....	92
Figura 45 — Detalhes da evolução dos picos dos difratogramas de raios X em duas regiões diferentes para as amostras ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZndO 700 °C.	92
Figura 46 — Espectros Raman das amostras de ZnO puras e dopadas com Cd. Os espectros foram normalizados em relação às intensidades de E_2^{high}	93
Figura 47 — Diagrama de dispersão de fônons do ZnO utilizado como referência [86] para adequação do modelo de ajuste proposto neste trabalho. Fonte: Figura retirada da referência [101].	94
Figura 48 — Intervalo detalhado de E_2^{high} de ZnO 400 °C e ZnCdO (preto) tratados a 400 °C.	96
Figura 49 — Exemplo de ajuste entre os dados teóricos (linha azul) e experimentais (círculos abertos) para a amostra de ZnCdO tratada a 400 °C com dois componentes espectrais igualmente ponderados. A linha sólida preta é calculada com a Equação 58.	98
Figura 50 — Medidas de fotoluminescência com a linha 488 nm em função da temperatura de 20 K à 240 K para ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.	100
Figura 51 — Medidas de fotoluminescência para ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C a 20 K.	100
Figura 52 — Espectros fotoluminescência de ZnCdO e ZnO (a 400 °C) medidos a 20 K e 240 K, juntamente com seus respectivos ajustes considerando cinco elementos espectrais.....	102
Figura 53 — Diagrama de energia ilustrando as transições ópticas associadas a cada elemento espectral. Fonte: Figura retirada da referência [119].....	102
Figura 54 — Intensidade relativa integral e comprimento de onda de cada elemento.....	103
Figura 55 — Espectros fotoluminescência de ZnCdO e ZnO (a 700 °C) medidos a 20 K e 240 K, juntamente com seus respectivos ajustes considerando cinco elementos espectrais.....	104
Figura 56 — Espectro completo de fotoluminescência para as amostras de ZnO e ZnCdO para a excitação 355 nm à temperatura ambiente.....	107
Figura 57 — Espectro de fotoluminescência com ênfase no centro emissão visível para as amostras de ZnO e ZnCdO.	108
Figura 58 — Medidas de fotoluminescência que mostram o deslocamento do comprimento de onda do <i>gap</i> em função da temperatura para (a) ZnO 400 °C, (b) ZnCdO 400 °C, (c) ZnO 700 °C e (d) ZnCdO 700 °C.	109
Figura 59 — Comprimento de onda do <i>gap</i> (λ_{uv}) em função da temperatura para as amostras ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.....	110

Figura 60 — Variação energia de <i>gap</i> do material com a evolução de temperatura para (a) ZnO 400 °C, (b) ZnCdO 400 °C, (c) ZnO 700 °C e (d) ZnCdO 700 °C.....	110
Figura 61 — Variação energia de <i>gap</i> do material com a evolução de temperatura para (a) ZnO <i>bulk</i> - referencial. Comparação entre resultados e ajuste com os parâmetros do ZnO <i>bulk</i> de referência para (b) ZnO 400 °C, (c) ZnCdO 400 °C, (d) ZnO 700 °C e (e) ZnCdO 700 °C comparado ao comportamento regido por Varshni para ZnO <i>bulk</i>	112
Figura 62 — Medidas de fotoluminescência que mostram o deslocamento do centro de emissão do espectro visível em função da temperatura para (a) ZnO 400 °C, (b) ZnCdO 400 °C, (c) ZnO 700 °C e (d) ZnCdO 700 °C.	113
Figura 63 — a) Centro de emissão visível (λ) em função da temperatura e b) Variação energia visível do material com a evolução de temperatura e c) Intensidade relativa integral da emissão visível pela temperatura para as amostras: ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.	114
Figura 64 — Centro de emissão visível (λ) em função da temperatura para as amostras: ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C.	116
Figura 65 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 400 °C.	118
Figura 66 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 400 °C.	118
Figura 67 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 400 °C.....	119
Figura 68 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 400 °C.....	119
Figura 69 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO puro (moído por 5 horas).	120
Figura 70 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO puro (moído por 5 horas).	121
Figura 71 — Possíveis morfologias para o ZnO e os valores de energia de superfície. Fonte: Imagem retirada da referência [138].	121
Figura 72 — Simulação dos planos possíveis na estrutura <i>wurtzita</i> de ZnO.	122
Figura 73 — Centro de emissão visível (λ) em função da temperatura para as amostras: ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.....	123
Figura 74 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 700 °C.	124
Figura 75 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 700 °C.	125
Figura 76 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 700 °C.....	125
Figura 77 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 700 °C.....	126
Figura 78 — Difratogramas de raios X para as amostras com diferentes concentrações de dopante, ZnO puro (Z0), Zn _{99,5} Cd _{0,5} O (Z0.5), Zn ₉₉ Cd ₁ O (Z1), Zn ₉₅ Cd ₅ O (Z5).	130
Figura 79 — Comparação da Evolução dos picos dos difratogramas de raios X para as diferentes concentrações de dopante.	130

Figura 80 — Evolução do tamanho de Cristalito em função do aumento da concentração de dopante.	132
Figura 81 — Espectros Raman das amostras de ZnO pura (Z0) e dopadas com Cd (Z0.5, Z1, Z5) para a linha 457 nm. Os espectros foram normalizados em relação às intensidades de E_2^{high}	133
Figura 82 — Espectros Raman das amostras de ZnO pura (Z0) e dopadas com Cd (Z0.5, Z1, Z5) para a linha 633 nm. Os espectros foram normalizados em relação às intensidades de E_2^{high}	133
Figura 83 — Comparação entre os espectros Raman para Z0, Z0.5, Z1 e Z5 para linha de excitação 633 nm.	134
Figura 84 — Espectro de absorção UV-vis para Z0, Z0.5, Z1 e Z5.	135
Figura 85 — Primeira derivada para os <i>gaps</i> de absorção.	135
Figura 86 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO (Z0).	137
Figura 87 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO (Z0).	137
Figura 88 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO (Z0), nessa imagem são mostradas possíveis dimensões para as partículas.	138
Figura 89 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 1% Cd (Z1).	138
Figura 90 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 1% Cd (Z1).	139
Figura 91 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 1% Cd (Z1), nessa imagem são mostradas possíveis dimensões para as partículas.	139
Figura 92 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 5% Cd (Z5).	140
Figura 93 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 5% Cd (Z5).	140
Figura 94 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 5% Cd (Z5).	141
Figura 95 — Espectro de fotoluminescência para a amostra ZnO (ZO) em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.	142
Figura 96 — Espectro de fotoluminescência para a amostra dopada com 1% de Cd (Z1) em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.	142
Figura 97 — Espectro de fotoluminescência para a amostra dopada com 5% de Cd (Z1) em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.	143
Figura 98 — Variação do centro de emissão na região do UV de acordo com a evolução de temperatura para (a) ZnO (Z0), (b) ZnCdO 1% (Z1), (c) ZnCdO 5% (Z5).	143
Figura 99 — Espectros de fotoluminescência com a linha de excitação (355 nm) em função da temperatura normalizados em relação à emissão do visível para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas.	144

Figura 100 — Difractogramas de raios X para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas e por mecano-síntese.	146
Figura 101 — Comparação entre os difratogramas de raios X para as amostras puras e amostras dopadas produzidas pelos dois métodos de síntese.	146
Figura 102 — Imagens MEV para a) ZnO M; b) ZnCdO 1% M; c) ZnO H e d) ZnCdO 1% S.	147
Figura 103 — Espectros Raman com a linha de excitação 457 nm para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas e por mecano-síntese. Os espectros foram normalizados em função do modo E_2^{high} (437 cm^{-1}).	148
Figura 104 — Espectros Raman normalizados em função do modo E_2^{high} com a linha de excitação 457 nm. Em a) a comparação entre amostras puras e amostras dopadas produzidas pelos dois métodos de síntese e b) a comparação entre o modo E_2^{high}	148
Figura 105 — Medidas de espectroscopia de absorção para as amostras puras e amostras dopadas produzidas pelos dois métodos de síntese.	150
Figura 106 — Espectros de fotoluminescência a 20K para a amostras ZnO M, ZnO H, ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.	151
Figura 107 — Espectros de fotoluminescência a 280K para a amostras ZnO M, ZnO H, ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.	151
Figura 108 — Espectros de fotoluminescência para a amostras ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S em função da temperatura através da linha de excitação 488 nm.	152

TABELAS

Tabela 1 — Valores obtidos para o <i>gap</i> direto e a energia de absorção excitônica.	71
Tabela 2 — Constantes de rede a, b e c para as nanopartículas de ZnO para os diferentes tempos de moagem.	80
Tabela 3 — Valores obtidos pelo método da primeira derivada para a energia de absorção excitônica de cada amostra.	85
Tabela 4 — Cálculo do tamanho médio de cristalito para cada uma das amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas.	132
Tabela 5 — Valores de energia de absorção excitônica obtidos pelo método da primeira derivada.	136

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo abordaremos as principais características e aplicações do material semicondutor óxido de zinco (ZnO), com o intuito de disponibilizar ao leitor alguns desenvolvimentos teóricos de conceitos de Física para futuras consultas e facilitar a compreensão de fenômenos mais elaborados.

No contexto da evolução da optoeletrônica, os materiais semicondutores nanoestruturados têm sido alvo de investigações científicas tanto pela otimização de aplicações tecnológicas quanto pela busca da compreensão das propriedades físicas e químicas dessa classe de materiais [1]. As destacadas propriedades que esses materiais podem apresentar, tais como propriedades eletrônicas, dielétricas, piezoelétricas, mecânicas, ópticas são relevantes e impulsionadoras para o estudo individual e correlacionado entre elas.

A optoeletrônica é um destaque em nosso cotidiano devido ao grande número de aplicações. Para os dispositivos opto-eletrônicos, materiais semicondutores são essenciais uma vez que podem converter corrente elétrica em sinais elétricos e vice-versa [2]. Como exemplos destes dispositivos incluem-se fotodetectores em portas de elevador e em câmeras digitais, lasers de diodo que transmitem as chamadas de telefones por meio de fibras ópticas, entre outros. A base de funcionamento destes dispositivos está em processos complexos de interações entre luz e elétrons [2].

Em escala nanométrica, alguns materiais podem exibir novas propriedades em razão do grande número de átomos de superfície/volume e do confinamento tridimensional de elétrons [3]. Exemplos são materiais que em condições normais se comportam como condutores elétricos e na nanoescala passam a ser isolantes, como o ouro [2]. Pode-se citar também um material não magnético, mas quando produzido na nanoescala torna-se magnético, como o ouro, a prata e o cobre (considerando o diâmetro com cerca de 2 nm, à temperatura ambiente) [2].

Nesse aspecto, o processo de síntese e caracterização dos semicondutores não pode ser ignorado, uma vez que estes são os responsáveis por uma produção de um material de alta qualidade e pelo acesso às propriedades físicas e químicas desses materiais. O desenvolvimento de materiais semicondutores emissores de luz apresentam ampla gama de aplicações em diversas áreas, como sensores, fotocatalisadores, fotodetectores, detectores de

infravermelho, comunicação óptica, displays coloridos e diodos emissores de luz [4–6]. Especificamente os óxidos de *gap* de banda larga, como as nanopartículas de óxido de zinco, mostraram propriedades fotoluminescentes que levam a potenciais aplicações biológicas e optoeletrônicas [4–6], além de ser um material que permite ajuste de suas propriedades ópticas por diferentes dopagens com terras raras ou metais de transição. Nesse trabalho, exploramos a síntese e o estudo das propriedades de materiais semicondutores nanoparticulados à base de ZnO.

1.1 O estado da arte do ZnO

A Física dos semicondutores pode ser vista como o estudo de materiais que são muito importantes para o desenvolvimento de diversas tecnologias. O limite tecnológico dos atuais micro-dispositivos têm incitado uma ampla pesquisa visando o estudo de materiais semicondutores que tem seu tamanho diminuído em pelo menos uma ordem de magnitude [7]. Assim, o desenvolvimento e estudo da classe de semicondutores apresentam-se continuamente em alta tanto por apresentarem novas propriedades e possíveis aplicações tecnológicas quanto pela busca da compreensão de seus aspectos físicos e químicos que podem causar alterações morfológicas e estruturais [8].

Os óxidos semicondutores vêm recebendo notório destaque, tanto por apresentarem novas propriedades, quanto pela busca da compreensão de características morfológicas e estruturais que podem causar alterações nas propriedades físicas. O ZnO é um semicondutor de *gap* largo da família II-VI. Apresenta *gap* direto com energia $E_g = 3.37$ eV a temperatura ambiente e alta energia de ligação de éxciton (~ 60 meV) [9]. Em temperatura ambiente, o ZnO apresenta estrutura *wurtzita* com simetria hexagonal de grupo espacial $P63mc$, como mostra a Figura 1, com parâmetros de rede $a = b = 3.2539$ Å e $c = 5.2098$ Å [10,11].

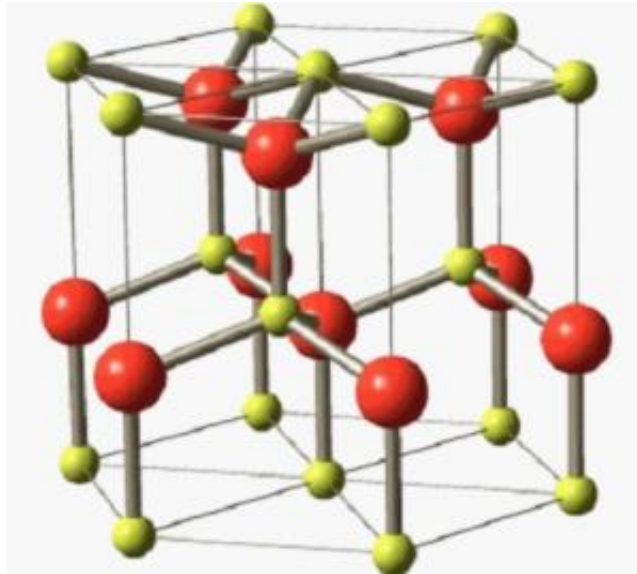


Figura 1 — A estrutura de ZnO hexagonal (*wurtzita*). Fonte: Retirada da referência [12].

O ZnO é um material que vem sendo estudado desde a década de 30. Desde então sua aplicabilidade continuou evoluindo. Características como a resistência do ZnO à radiação de energia consideravelmente alta e ao ataque químico fazem dele um candidato a aplicações espaciais [13]. Devido as suas propriedades elétricas podem ser utilizados como desembaçadores de vidro de automóveis e aviões [14]. Pode apresentar propriedades piezoelétricas e piroelétricas relativos à coordenação tetraédrica (estrutura não centrosimétrica) ao ser combinada ao acoplamento eletromecânico [15], como consequência pode ser empregado em atenuadores, dispositivos de memória, sensores piezoelétricos, nanogeradores [15–18].

O ZnO possui alta mobilidade de elétrons, alta condutividade térmica e facilidade no desenvolvimento de ligas ternárias [19,20], características que fazem ele se destacar para algumas potenciais aplicações, tais como: transistores, fotodetectores, diodos emissores de luz e orgânicos emissores de luz (*LED* e *OLEDs*) [21][22,23], células fotovoltaicas, filmes nanogeradores, memórias não-voláteis [17,18,24], varistores, sensores de gás [21,25], fungicidas, aplicações biomédicas [21,25].

As propriedades estruturais, físicas e químicas podem ser modificadas quando um certo material é produzido na forma de nanopartículas, ou a ordem de magnitude é reduzida [26]. As modificações estruturais morfológicas estão atreladas ao aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra e a diminuição do tamanho da partícula. O aumento da razão da área superficial com relação ao volume ocorre à medida que as

dimensões das partículas diminuem, leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos e/ou moléculas que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior (volume) [26], e devido a essa alteração o ZnO apresenta-se um material interessante para aplicações focadas em propriedades ópticas e eletrônicas, tais como sensores de gás e químicos [15,27]. Nesse contexto, há avanço na produção do ZnO em termos de nanoestruturas e nanopartículas, a obtenção de diversos tipos de heteroestruturas tais como: nanoanéis, nanohélices, nanofios, nanocintas entre outras [27].

O ZnO apresenta *gap* direto na região do UV e a sua luminescência do espectro visível está relacionada a defeitos pontuais. Sugere-se que se possa controlar a estrutura através da inserção de um elemento químico modificando as propriedades do ZnO. Tais alterações podem ser realizadas através de adições de metais de transição tais como Mg, Cu, Fe, entre muitos outros [28,29]. Do ponto de vista tecnológico, a forte eficiência de luminescência é uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanocristais. Ela permite que o ZnO seja aplicado em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, biomédicos, eletrônicos de altas potências e temperaturas tais como transistores, fotodetectores, diodos emissores de luz (região UV e azul do espectro), entre outros [22,23,30].

As dopagens neste material podem modificar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do ZnO, sendo assim relatados avanços principalmente em aplicações em emissores e fotodetectores na faixa UV/azul, eletrônicos transparentes, sensores químicos, células solares, sensores de gás e varistores [12,31]. Porém o controle das dopagens e a quantidade de defeitos intrínsecos e efeitos correspondentes à propriedades vibracionais ainda continuam sendo um desafio, e, sabe-se que essas características são de grande importância em aplicações. Defeitos intrínsecos do ZnO são geralmente atribuídos a vacâncias de O e Zn (V_O e V_{Zn}), intersticiais (O e Zn) e antilocal [32]. Pode-se tentar corrigir defeitos nativos controlando adequadamente o crescimento ou com tratamento pós-fabricação [32].

Mesmo com a obtenção do ZnO, muitos grupos de pesquisa relataram que ainda há problemas relacionados à reprodutibilidade dos resultados e a estabilidade da condutividade tipo p/n, assim como o controle de impurezas e dopagens do ZnO [22,33]. Neste contexto, visamos discutir o que já se conhece em relação a este material, quais avanços ao longo dos anos, os potenciais a serem desenvolvidos em torno desse semicondutor e promover estudo das suas propriedades estruturais e optoeletrônicas.

O ZnO é um material pertencente a classe de semicondutores de *gap* largo, isso faz com que esse tipo de material tenha alta seletividade espectral devido a possibilidade de controlar as transições que compõe o *gap*. Então, propomos como alternativa para o controle de estados eletrônicos com emissão radiativa que se daria por meio da inserção controlada de elementos químicos diferentes na estrutura do ZnO, tais como o Cádmi (Cd), por ser um elemento de raio atômico bastante distinto dos elementos da matriz (ZnO) e apresentar múltiplas possibilidades de coordenação faz com que a inserção controlada deste elemento na matriz seja visto como uma possibilidade de controlar as densidades e tipos de defeitos pontuais e estes por sua vez são determinantes para as propriedades ópticas. O Cd inclusive pode modificar a energia de *gap* do material ou gerar outra fase no material, à medida que a proporção de Cd aumenta (uma vez, que o CdO tem $E_g = 2.2$ eV e fase cúbica) [19,34]. É com estas motivações que o ZnO e o ZnO dopado com Cd foram escolhidos para o desenvolvimento deste estudo.

1.2 Objetivos

O desenvolvimento de técnicas de síntese que possibilitem o controle de transições eletrônicas, em especial aquelas relativas às emissões na região espectral visível, através dos parâmetros empregados na produção desses sistemas é o tema central desta proposta. Com base na revisão bibliográfica e nas propriedades físicas que podem ser abordadas com o ZnO dopado com metal de transição (Cd) é possível apontar objetivos para análises das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas utilizando como objeto de análise amostras do tipo $Zn_{1-x}Cd_xO$. Entre os principais objetivos destacam-se:

- ✓ O domínio e a compreensão dos diferentes métodos de síntese em sua forma isolada, os efeitos sobre estas partículas, o desenvolvimento e obtenção de materiais de mais alta performance quando comparados aos materiais convencionais.
- ✓ A determinação de quais parâmetros devem ser considerados para a garantia da manutenção das propriedades interessantes da matriz ZnO (tais como: alta mobilidade eletrônica, alta estabilidade química, entre outras) e quais são os métodos ou técnicas mais adequadas para se caracterizar as partículas.
- ✓ Estudar a correlação entre as propriedades morfológicas (tamanho e forma dos grãos) e estruturais (incorporação de átomos substituintes, defeitos intrínsecos, etc.) destes sistemas nanoestruturados com suas propriedades luminescentes.

- ✓ A caracterização de semicondutores à base de ZnO, por duas técnicas de sínteses diferentes, mais especificamente o ZnO puro e dopado com Cd, discutindo a estabilidade da estrutura eletrônica, sintonização e controle da emissão através do método de síntese.
- ✓ Uma breve comparação entre os resultados pelos dois métodos de síntese diferentes.

1.3 Propriedades físicas e defeitos em ZnO

Diante de tantas possíveis aplicações do ZnO se faz necessário compreender um pouco melhor as propriedades físicas desse material, pois são fundamentais para a investigação das propriedades optoeletrônicas. O óxido de zinco é um semicondutor de *gap* direto com energia (*bandgap*) de 3.37 eV [9], assim caracterizando-se como um emissor na faixa ultravioleta (UV) - azul do espectro eletromagnético.

Os diagramas de bandas energia referentes a materiais condutores, semicondutores e isolantes, em $T = 0$ K são representados pela Figura 2 [35].

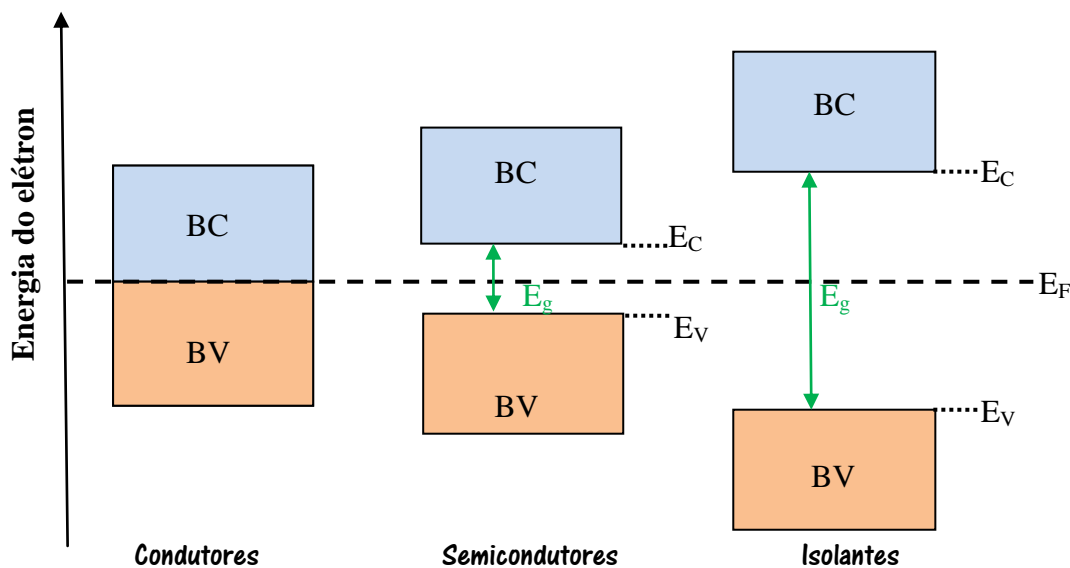


Figura 2 — Diagrama de bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes em $T = 0$ K. Em que BV é a banda de valência, BC é a banda de condução, E_g é a energia de *gap*, E_V é a energia do último nível (mais energético) da BV, E_C é a energia do primeiro nível (menos energético) da BC e E_F a energia do nível de Fermi. Fonte: fornecido pela autora adaptado de [35].

De acordo com a Teoria de Bandas, os materiais condutores (metais) são aqueles que apresentam a última banda de energia semi preenchida. O topo da banda de valência e a borda da banda de condução coincidem, de forma que um pequeno estímulo energético feito sobre o material viabiliza a promoção de elétrons da BV para a BC. Os isolantes são caracterizados por bandas de energia totalmente cheias ou totalmente vazias, logo não há passagem de

corrente elétrica na aplicação de campo. Os materiais semicondutores são caracterizados por apresentarem uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0$ K, separadas por um *gap* (separação) de energia relativamente pequeno. Em $T = 0$ K o material semicondutor é considerado um isolante. À temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é considerável, embora muito menor que o número de elétrons livres em condutores, assim um semicondutor apresenta a condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos condutores [35,36].

O ZnO é um semicondutor que se destaca em aplicações ópticas e eletrônicas devido a vantagem de formação dos éxcitons livres na estrutura cristalina [37]. Os éxcitons são ligações entre pares elétron-lacuna através de forças coulombianas que são capazes de se locomover pelo cristal com carga total nula, porém podem carregar energia (E_x) e são descritos/modelados como o átomo de hidrogênio [38].

Este tipo de ligação elétron-lacuna possui relevância devido ao processo de recombinação desses pares, pois quando ocorre uma transição do inferior (fundo) da banda de condução (BC) para a parte superior da banda de valência (BV) há a emissão de um fóton para que a energia seja conservada, este tipo de transição é a mais provável no âmbito dos semicondutores de banda direta [36], sendo o fóton emitido com energia igual a Equação 1 [39] :

$$h \cdot \nu = E_g - E_x \quad (1)$$

onde E_g é a energia do *gap* e E_x é a energia do éxciton, em que $E_{x1} = 60$ meV no nível fundamental que é maior que a energia térmica $k_B T$ e resulta na emissão de luz em temperatura ambiente. Os éxcitons formam estados de energia abaixo da parte inferior (fundo) da banda de condução [39], conforme mostra a Figura 3.

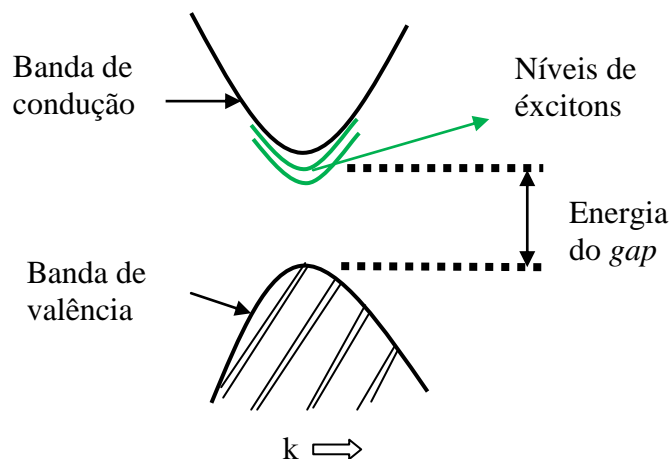


Figura 3 — Níveis de energia introduzidos por éxcitons. Fonte: Fornecida pela autora com base na referência [39].

Existe mais um tipo de éxciton para semicondutores de banda direta que é denominado éxciton ligado (bound exciton), este tipo ocorre devido a defeitos no cristal e podem coexistir com os éxcitons livres, pois possuem origens distintas. Os éxcitons ligados a defeitos (impurezas) podem interferir nas concentrações de doadores (aceitadores) em medidas de fotoluminescência a baixa temperatura, mas vale a pena destacar que processos de recombinação via impurezas ocorre somente em temperaturas ditas criogênicas, ou seja, o portador está localizado em tal nível e não está ativado termicamente.

Neste trabalho tentamos pontuar alguns fenômenos relacionados à transições permitidas no material ZnO de banda direta, assim também vale a pena mencionar que existe a possibilidade de ocorrer processos de recombinações através de éxcitons assistido por fônons ópticos, cuja energia do fóton emitido é dependente da energia de ligação de éxciton (E_x) e da energia do fônon (E_p) decorrido no processo de modo que o fóton emitido terá energia dada pela Equação 2 [39]:

$$h.\nu = E_g - E_x - m.E_p \quad (2)$$

em que m é o número de fônons emitidos no processo e E_g é a energia do *gap*, mostramos essa um exemplo desse processo com dois fônons ópticos envolvidos no processo de recombinação na Figura 4.

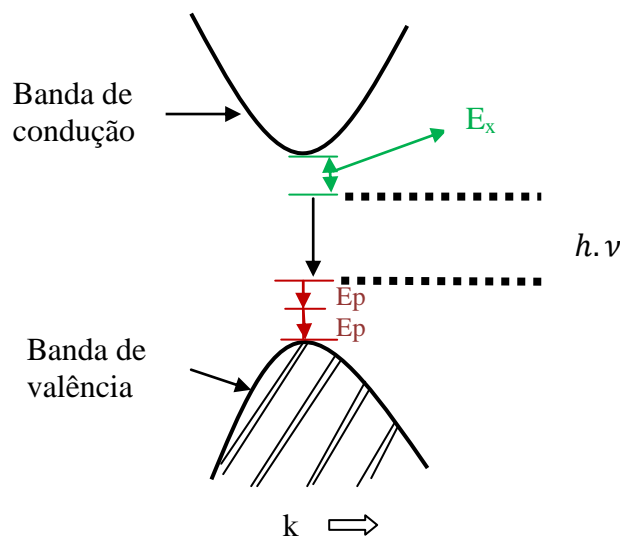


Figura 4 — Recombinação de éxcitons assistido por dois fônons ópticos em $\vec{k} = \mathbf{0}$. Fonte: Fornecida pela autora com base na referência [39].

Outro possível mecanismo de emissão pode ocorrer através de pares doador-aceitador (*donor acceptor pairs-DAP*) que provém da interação coulombiana entre nível doador e outro aceitador entre impurezas e/ou defeitos localizados próximos. A energia do fóton para esse tipo de emissão foi descrita através da Equação 3 [39].

$$h \cdot \nu = E_g - E_D - E_A - \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (3)$$

onde E_D é a energia de ionização do nível doador, E_A é a energia de ionização do nível aceitador e $\frac{q^2}{\epsilon r}$ é o termo de interação coulombiana. Para representar este mecanismo, apresentamos a Figura 5.

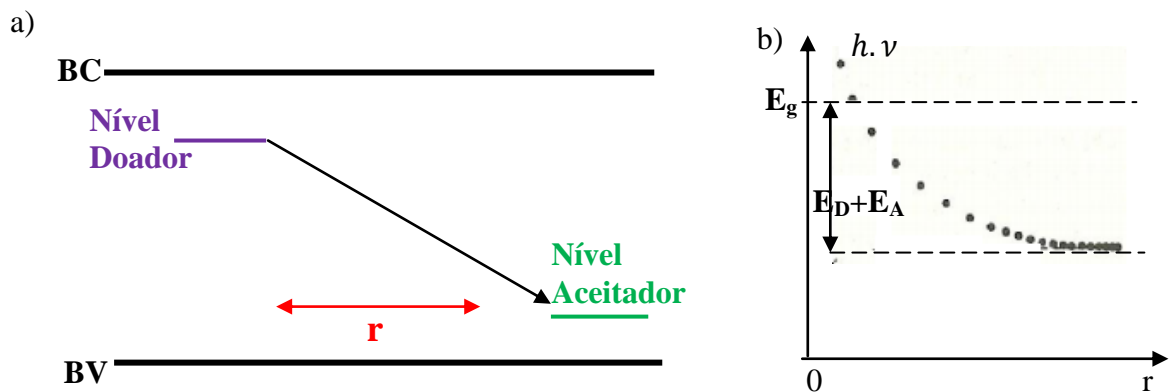


Figura 5 — a) Mecanismo de emissão pela interação coulombiana entre um nível doador e um nível aceitador e b) Energia de emissão variando com a distância r de separação entre o par doador-aceitador. Fonte: Fornecida pela autora com base na referência [39].

E o último mecanismo de transições radiativas pode ocorrer por meio de defeitos profundos, sendo caracterizadas por duas possíveis transições: uma ocorre entre níveis doadores e o topo da banda de valência e outra ocorre entre o fundo da banda de condução e níveis aceitadores, essas transições são responsáveis por emissões radiativas denominadas DLE (*Defect Level Emission*) – representação na Figura 6.

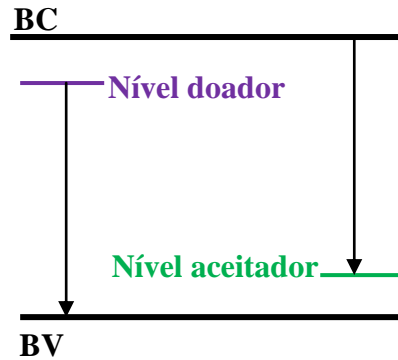


Figura 6 — Emissão radiativa através de defeitos profundos na banda proibida. Transição de um nível doador para a banda de valência e transição da banda de condução para um nível aceitador. Fonte: Fornecida pelo autora com base na referência [39].

O tipo de emissão por defeitos merece destaque, pois possui maior influência nos resultados de fotoluminescência em nosso trabalho. Sendo assim, é necessário compreender que a influência de defeitos em nanoestruturas de ZnO pode ser fundamental para a utilização do material em determinada aplicação.

Como o ZnO é um semiconductor que a dopagem tipo p é dificultada devido aos aceitadores não se localizarem próximos a banda de valência fica mais improvável conseguir ativar um modo efetivo, assim, este é um fator limitante para aplicações que necessitem de junções p-n [40]. No ZnO há predominância da condutividade n devido a defeitos nativos estruturais do ZnO e são reportados a fim de explicar esse tipo de condutividade, destacam-se vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) como alguns desses defeitos [41].

Vários níveis dentro da banda já foram calculados e observados empiricamente e são muito reportados, tais como vacâncias de zinco (V_{Zn}), zinco intersticial (Zn_i), vacâncias de oxigênio (V_O), oxigênio intersticial (O_i), anti-sítio de zinco (Zn_O) e anti-sítio de oxigênio (O_{Zn}) [42]. Existem alguns aspectos importantes de algumas transições que merecem ser pontuados, por exemplo: as vacâncias de oxigênio são níveis de doadores profundos e apresentam a distância de aproximadamente 1.0 eV [41] para o mínimo da banda de condução, assim não podem ser responsáveis pela dopagem do tipo n, isso implica que não é possível que um elétron seja levado à banda de condução a temperatura ambiente; as vacâncias de zinco aparecem como prováveis centros de recombinação aceitador de nível profundo, sendo reportadas como responsáveis pela fotoluminescência na região verde (~520 nm) e destaque também para os zinco intersticiais que são reportados como prováveis centros doadores rasos com energia de ativação entre 30 meV e 50 meV [43,44].

Em relação à dinâmica de defeitos em cristais de ZnO podemos escrever a energia de ativação (Q) de autodifusão para um determinado defeito como a soma entre a energia de formação (E^f) de defeitos com a energia de barreira (E^b) de migração deles apresentada na Equação 4 [41].

$$Q = E^f + E^b \quad (4)$$

A energia de formação de um determinado defeito pode variar e depende das condições de síntese do semiconductor, no caso do ZnO, podemos pensar em atmosfera rica em Zn ou rica em O_2 . Exemplificando, a energia de formação das vacâncias de oxigênio estão relacionadas a quantidade de átomos de Zn e O expressos pelos potenciais químicos de cada um deles e do nível de Fermi [41].

Para *Janotti et al.* [41] a concentração de defeitos em equilíbrio termodinâmico (C) que depende do número de sítios ($N_{sítios}$) com defeitos incorporados por unidade de volume, da energia de formação de defeitos (E^f) e da energia térmica ($K_B T$) - em que K_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura- é dada pela Equação 5:

$$C = N_{sítios} \exp\left(\frac{-E^f}{K_B T}\right) \quad (5)$$

Esta equação mostra que a formação de defeitos é fortemente influenciada pelas condições de crescimento assim como as condições pós-tratamento térmico (temperatura, atmosfera) [41,45]. Para compreender a dinâmica de defeitos a qual está ligada à barreira de migração de defeitos que é a energia que o defeito pontual se torna móvel pela rede (E^b). Exemplificando: um sítio intersticial pode se mover para outro sítio intersticial ultrapassando essa barreira energética (E^b) com uma determinada frequência Γ , sendo está dada pela Equação 6.

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-E^b}{K_B T}\right) \quad (6)$$

A expressão acima mostra que a frequência vibracional Γ depende de Γ_0 que é uma razão entre frequência vibracional na configuração inicial e no ponto de mais alta energia (ponto de sela). *Janotti et al.*[41] conseguiram aproximar Γ_0 a frequências de fônons na rede ($\sim 10^{13}/s$), considerando que Γ foi estimado em uma determinada temperatura de modo que possa ocorrer um salto (*jump*) de defeito por segundo ($1/s$). Assim, foram calculadas as temperaturas em que os defeitos em cristais de ZnO poderiam se tornar móveis, nesse

contexto, alguns defeitos apresentam mobilidade com menor energia empregada (possuem energia de barreira de migração menor) que outros defeitos. Essa descrição física associada a transições é importante para compreensão das medidas de fotoluminescência dependente da temperatura para amostras produzidas por métodos de síntese diferentes para nosso trabalho.

2. FUNDAMENTOS DE FÍSICA

Esta parte do texto se destina a apresentar os fundamentos físicos e descrição teórica de algumas das técnicas empregadas para a caracterização dos materiais sintetizados. Apresentamos a descrição dos fenômenos de vibração na rede e a Física envolvida na espectroscopia Raman e fenômenos de espectroscopia de fotoluminescência. Para além disponibilizar ao leitor alguns desenvolvimentos teóricos de conceitos de Física para futuras consultas, esta seção também tem o intuito de facilitar a compreensão de fenômenos que regem as técnicas utilizadas.

2.1 Vibração molecular

Para abordar o efeito Raman, fazemos uma breve descrição da dinâmica de vibrações pois é a partir da interação de ondas eletromagnéticas com os modos vibracionais das moléculas que surge o efeito.

As moléculas são constituídas por átomos que apresentam massa e possuem ligações químicas que se comportam como molas, ou seja, as ligações possuem propriedades elásticas. Assim como o sistema massa-mola, os átomos realizam movimentos periódicos, nesse caso, de modo vibracional associado diretamente ao grau de liberdade. Considerando uma molécula, o movimento relativo de seus átomos pode ser interpretado como a superposição de todos os modos normais de vibração (mesma fase e frequência). Então, para descrever o movimento de vibração das moléculas realmente adota-se o sistema cartesiano de coordenadas x_k, y_k, z_k para a posição de cada átomo, como mostra a Figura 7.

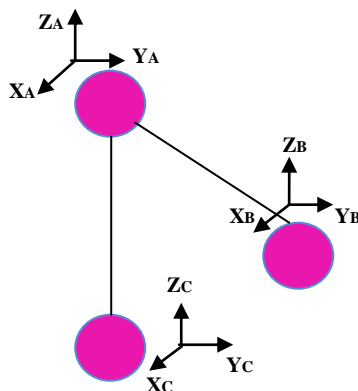


Figura 7 — A figura ilustra as coordenadas cartesianas para cada átomo. Nesse caso, são necessárias 9 coordenadas para a descrição do movimento. Fonte: Fornecida pela autora.

A Figura 7 ilustra uma molécula constituída por três átomos, e cada um possui 3 coordenadas para descrever seu movimento. É possível generalizar essa condição para uma molécula com N átomos, essa molécula terá 3N coordenadas para a descrição de seu movimento e haverá 3N graus de liberdade. Entretanto, devemos desconsiderar as contribuições referentes ao movimento de translação (3 coordenadas) e para moléculas não lineares a rotação (3 coordenadas), desse modo, o movimento possuirá 3N-6 modos normais de vibração. Em moléculas lineares são necessárias duas coordenadas para fixar uma orientação, desse modo teremos 3N-5 modos normais de vibração se os núcleos são pontuais não temos rotação no eixo da molécula.

Considerando que as vibrações são semelhantes ao comportamento massa-mola, o caso mais simples para retomar os conceitos básicos para descrever oscilações seria a representação de uma molécula diatômica, como mostra a Figura 8:

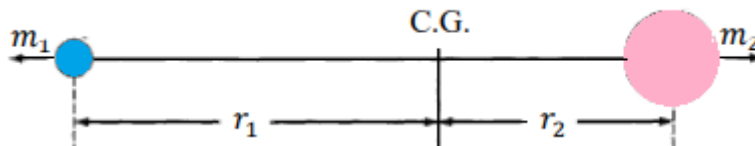


Figura 8 — Representação de dois átomos em relação ao centro de massa (C.G.), sendo \$m_1\$ e \$m_2\$ as massas de cada átomo e \$r_1\$ e \$r_2\$ as posições em relação ao C.G. Fonte: Fornecida pela autora.

Nessa representação \$r_1 + r_2\$ é a posição de equilíbrio e \$x_1\$ e \$x_2\$ representam o deslocamento em relação à posição de equilíbrio. Considerando a conservação do centro de gravidade, pode-se escrever:

$$m_1 \cdot (r_1 + x_1) = m_2 \cdot (r_2 + x_2) \quad (7)$$

Assim, pode-se reescrever:

$$x_1 = x_2 \cdot \frac{m_2}{m_1} \quad x_2 = x_1 \cdot \frac{m_1}{m_2} \quad (8)$$

Na descrição do modelo clássico as ligações químicas se comportam como molas e seu comportamento é regido pela Lei de Hooke:

$$f = -K \cdot (x_1 + x_2) \quad (9)$$

Sendo \$f\$ a força entre os átomos, \$K\$ a constante elástica e o sinal negativo indica que a força tem caráter restaurador. Substituindo os termos \$x_1\$ e \$x_2\$:

$$f = -K \cdot \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) \cdot x_1 = -K \cdot \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) \cdot x_2 \quad (10)$$

De acordo com a segunda Lei de Newton:

$$m_1 \cdot \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K \cdot \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) \cdot x_1 \quad (11)$$

$$m_2 \cdot \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K \cdot \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) \cdot x_2 \quad (12)$$

A fim de deixar as equações da forma mais simplificada em termos da força restauradora, faz-se o produto de ambos os lados da Equação 12:

$$\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \cdot m_1 \cdot \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K \cdot \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) \cdot x_1 \cdot \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \quad (13)$$

Assim:

$$\left(\frac{m_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \right) \cdot \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K \cdot x_1 \quad (14)$$

Fazendo o mesmo processo para a Equação 10:

$$\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \cdot m_2 \cdot \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K \cdot \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) \cdot x_2 \cdot \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)$$

Assim:

$$\left(\frac{m_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \right) \cdot \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K \cdot x_2 \quad (15)$$

Somando as Equação 14 e Equação 15:

$$\left(\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right) \cdot \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K \cdot (x_1 + x_2) \quad (16)$$

A Equação 16 pode ser reescrita considerando a massa reduzida (μ) e o deslocamento (q):

$$\mu \cdot \frac{d^2 q}{dt^2} = -K \cdot q \quad (17)$$

Uma das soluções da equação diferencial,

$$q = q_0 \cdot \text{sen}(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (18)$$

onde q_0 é o deslocamento máximo, ν_0 é a frequência de vibração clássica e φ é a diferença de fase (dependente das condições iniciais).

A frequência de vibração clássica é dada por

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \nu_0 \quad (19)$$

ou

$$K = 4\pi^2 \nu_0^2 \mu \quad (20)$$

A energia potencial (V) para esse sistema pode ser descrita como:

$$dV = -dW = -f \cdot dq = K \cdot q \cdot dq \quad (21)$$

Resolvendo a integração:

$$V = \frac{1}{2} K \cdot q^2 \quad (22)$$

Substituindo o valor obtido pela Equação 18, reescreve-se:

$$V = \frac{1}{2} K \cdot q_0^2 \cdot \text{sen}^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (23)$$

Por fim, substituindo o valor obtido na Equação 20, a energia potencial para esse sistema será:

$$V = 2\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu_0^2 \cdot q_0^2 \cdot \text{sen}^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (24)$$

A energia cinética (T) das partículas para esse sistema:

$$T = \frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \left(\frac{dx_2}{dt}\right)^2 \quad (25)$$

ou

$$T = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \left(\frac{dq}{dt}\right)^2 \quad (26)$$

Substituindo o valor encontrado na Equação 18, a energia cinética pode ser reescrita como:

$$T = 2\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu_0^2 \cdot q_0^2 \cdot \text{cos}^2(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (27)$$

Assim, a energia total do sistema (E) é dada por:

$$E = V + T \quad (28)$$

Substituindo os valores encontrados na Equação 24 e na Equação 27:

$$E = 2\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu_0^2 \cdot q_0^2 = \text{constante} \quad (29)$$

A amplitude de vibração harmônica pode possuir qualquer valor dentro de uma distribuição contínua de energia, isto considerando a mecânica clássica. O sistema funciona como um oscilador harmônico simples, assim é possível encontrar a frequência de vibração através da equação de Lagrange. Retomando a energia potencial como $V(q) = \frac{1}{2} \cdot K \cdot q^2$ (Equação 22) e a energia cinética como $T(q) = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \dot{q}^2$ (Equação 26), a Lagrangeana desse sistema é:

$$L = T - V = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \dot{q}^2 - \frac{1}{2} \cdot K \cdot q^2 \quad (30)$$

Na forma diferencial:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right] + \frac{\partial V}{\partial q} = 0 \quad (31)$$

Substituindo os valores na equação, tem-se $\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial \dot{q}} \left(\frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \dot{q}^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{1}{2} \cdot K \cdot q^2 \right) = 0$ e resolvendo as derivadas, têm-se

$$\mu \cdot \ddot{q} + K \cdot q = 0 \quad (32)$$

que é igual a Equação 17. Utilizando a Equação 18 e a sua derivada segunda e substituindo na Equação 31:

$$-4\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu_0^2 \cdot q_0 \cdot \text{sen} (2\pi\nu_0 t + \varphi) + k \cdot q_0 \cdot \text{sen} (2\pi\nu_0 t + \varphi) = 0 \quad (33)$$

Assim, dividindo pelo termo $\text{sen} (2\pi\omega_0 t + \varphi)$, temos $-4\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu_0^2 \cdot q_0 + k \cdot q_0 = 0$, mas também pode-se evidenciar a amplitude de oscilação q_0 .

$$-4\pi^2 \cdot \mu \cdot \nu_0^2 + k = 0 \quad (34)$$

Isolando o termo ν_0 , a frequência de vibração do sistema é:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (35)$$

A qual é a mesma equação apresentada na Equação 19.

De acordo com a mecânica quântica para este sistema, os possíveis valores de energia são discretizados, ou seja os osciladores podem estar em estados de energia bem definidos. A equação de Schrödinger para a molécula diatômica de massa μ e potencial parabólico já anteriormente expresso pela Equação (22) é redigida abaixo:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} \cdot K \cdot q^2 \right) \cdot \psi = 0 \quad (36)$$

A equação de Schrödinger possui o seguinte conjunto de autovalores de energia:

$$E_n = h \cdot \nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (37)$$

Sendo ν o valor da frequência do oscilador harmônico clássico e n é denominado número quântico vibracional que possui valor inteiro e positivo.

O conjunto de soluções para o movimento oscilatório engloba as autofunções a seguir:

$$\psi_n = \frac{\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2^n \cdot n!}} e^{-\alpha \cdot \frac{q^2}{2}} \cdot H_n(\sqrt{\alpha} \cdot q) \quad (38)$$

$H_n(\sqrt{\alpha} \cdot q)$ são denominados polinômios de Hermite e α definido por $\alpha = 2 \cdot \pi \sqrt{\frac{\mu k}{h}}$.

No modelo clássico a energia total do sistema se anula quando q vai à zero e pode variar continuamente. Por outro lado, no modelo quântico o estado de mais baixa energia ($n = 0$), a energia total é diferente de zero e vale $\frac{h\nu}{2}$. Este resultado está de acordo com o princípio de incerteza, já que as grandezas energia e posição não podem ser perfeitamente determinadas (ao contrário da análise pelo modelo clássico) e a variação de energia assume valores proporcionais a $h\nu$. Classicamente as oscilações ficam confinadas em uma parábola e quanticamente existe probabilidade de encontrarmos valores da posição fora da parábola.

A título de conhecimento para moléculas poliatômicas a situação é um pouco mais complexa, pois além das movimentações vibracionais ao longo da ligação química (movimento de estiramento), também existe um movimento oscilatório próprio assim como foi feito para a molécula diatômica. Apesar de não ser demonstrado nesse trabalho, é possível descrever o comportamento a partir das vibrações que são consideradas como superposição de modos normais que ocasionam um conjunto de equações independentes.

2.2 Espalhamento Raman

O espalhamento da luz é um dos fenômenos que está relacionado com a mudança de direção sofrida por esta quando encontra um obstáculo ou um meio não-homogêneo. Em específico, o espectro Raman é uma medida do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidente em um obstáculo.

De acordo com a mecânica clássica, quando uma radiação monocromática de frequência ν_0 incide sobre um cristal (obstáculo), ocorre a interação entre campo eletromagnético e a nuvem eletrônica dos átomos, as órbitas dos elétrons que constituem os átomos são perturbadas periodicamente com a mesma frequência do campo elétrico incidente. A perturbação na nuvem eletrônica resulta em uma separação periódica das cargas no interior do cristal, gerando um momento dipolo induzido no mesmo.

A maior parte da luz espalhada é emitida com a mesma frequência da luz incidente, esse processo é conhecido como espalhamento elástico da luz ou espalhamento Rayleigh. A outra parte da luz espalhada pode ser emitida com frequências acima ou abaixo da frequência da luz incidente, esse processo é conhecido como espalhamento inelástico da luz ou espalhamento Raman Anti-Stokes e Raman Stokes, respectivamente (Figura 9).

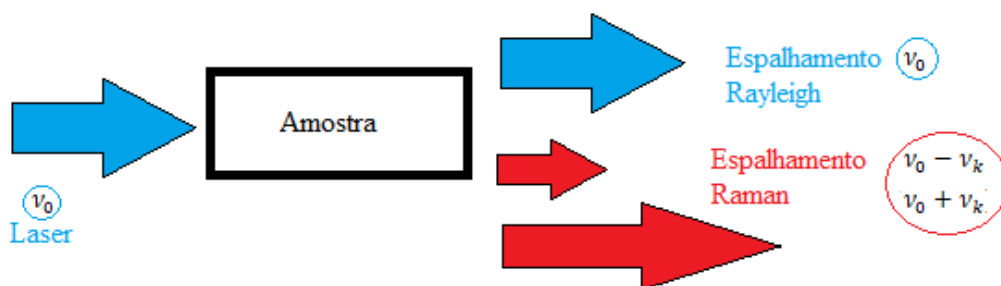


Figura 9 — Representação dos possíveis espalhamentos produzidos por um material qualquer quando recebe a radiação monocromática de frequência ν_0 . Fonte: Fornecida pela autora.

Em termos do momento de dipolo induzido gerado no cristal, o qual é proporcional ao campo aplicado e pode ser descrito por:

$$\vec{P}(t) = \vec{\alpha}(t) \vec{E}(t) \quad (39)$$

sendo $\vec{\alpha}$ o tensor polarizabilidade eletrônica e \vec{E} o vetor campo elétrico da radiação incidente. Na forma matricial, o tensor de polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é uma matriz simétrica 3×3 , (α_{ij}) . As componentes do tensor $\vec{\alpha}$ mostram quanto a nuvem eletrônica do átomo se deforma na presença de um campo elétrico (em outras palavras também depende da suscetibilidade elétrica do meio). O tensor de polarizabilidade e o campo elétrico \vec{E} estão apresentados abaixo:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (40)$$

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\nu_0 t) \quad (41)$$

O tensor $\vec{\alpha}$ pode ser expandido em uma série de Taylor em função de sua coordenada normal de vibração atômica $q_k(t)$ considerando a aproximação harmônica. Para pequenas amplitudes de oscilação,

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (42)$$

Em que,

$$q_k(t) = q_k^0 \cos(\nu_k t) \quad (43)$$

ν_k representa a frequência vibracional. Desprezando os termos de ordem mais alta, o momento de dipolo induzido ficará:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos(\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \cos(\nu_0 t) \cos(\nu_k t) \quad (44)$$

Ou, utilizando as relações trigonométricas, reescreve-se:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos(\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \{ \cos[(\nu_0 + \nu_k)t] + \cos[(\nu_0 - \nu_k)t] \} \quad (45)$$

De acordo com a teoria clássica o primeiro termo representa o dipolo que irradia luz de ν_0 , ou seja, é referente ao espalhamento Rayleigh, onde a frequência da radiação espalhada é a mesma da radiação incidente. O segundo termo representa o espalhamento Raman, uma vez que a frequência da onda espalhada é diferente da onda incidente. O termo $\cos[(\nu_0 + \nu_k)t]$ representa a banda anti-Stokes com frequência maior do que ν_0 , e o termo $\cos[(\nu_0 - \nu_k)t]$ indica espalhamento com frequência menor do que ν_0 , denominado banda Stokes.

A condição necessária para que seja observado espalhamento Raman é que a taxa da mudança do tensor em termos do deslocamento atômico deve ser diferente de zero $\left(\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \right)$, em outras palavras garantir que haja variação da polarizabilidade com o deslocamento de vibração da rede cristalina. Pela teoria clássica, as regiões Stokes e anti-Stokes deveriam ser simétricas em relação a linha Rayleigh, porém nota-se que a linha Stokes é mais intensa que a anti-Stokes [46].

Para explicar o fato de a linha Stokes ser mais intensa que a linha anti-Stokes deve-se recorrer a mecânica quântica (Figura 10), ou seja, o observado está associado à probabilidade de se encontrar um fônon no estado excitado ser maior quando comparada com o fônon no estado fundamental. A explicação para a linha anti-Stokes ser menos intensa que a Stokes está associada à probabilidade de se encontrar um fônon no estado excitado ser bem menor quando comparada ao fônon no estado fundamental.

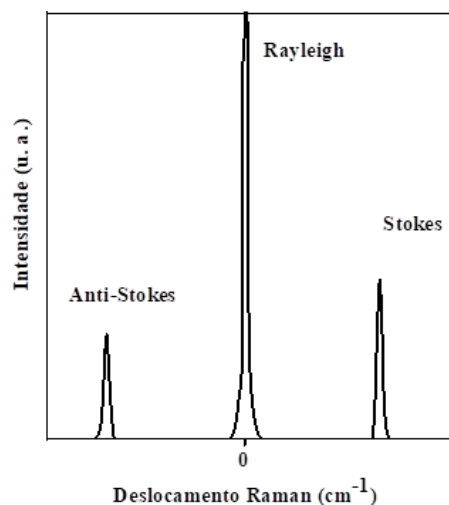


Figura 10 — Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh. Fonte: Fornecida pela autora.

Deste modo, é válido considerar tratamentos estatísticos referentes à dinâmica de população de fônons para compreender o comportamento desse espalhamento. Considerando o tratamento estatístico de Bose-Einstein, as contribuições Raman anti-Stokes tendem a desaparecer a baixas temperaturas, uma vez que o fator de ocupação do estado excitado reduz-se com a diminuição de temperatura.

$$N_q(\hbar\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (46)$$

Sendo N_q é o fator de ocupação de Bose-Einstein para um fônon, h é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

O espalhamento Raman envolve processo de absorção e emissão de energia por radiações resultantes da interação fóton-elétron-fônon em níveis vibracionais. Se fótons emitidos tiverem a mesma energia dos absorvidos, denomina-se o processo de espalhamento elástico de luz (Espalhamento Rayleigh), caso tenham energia diferente, denomina-se espalhamento inelástico de luz (Espalhamento Raman) representados pela Figura 11.

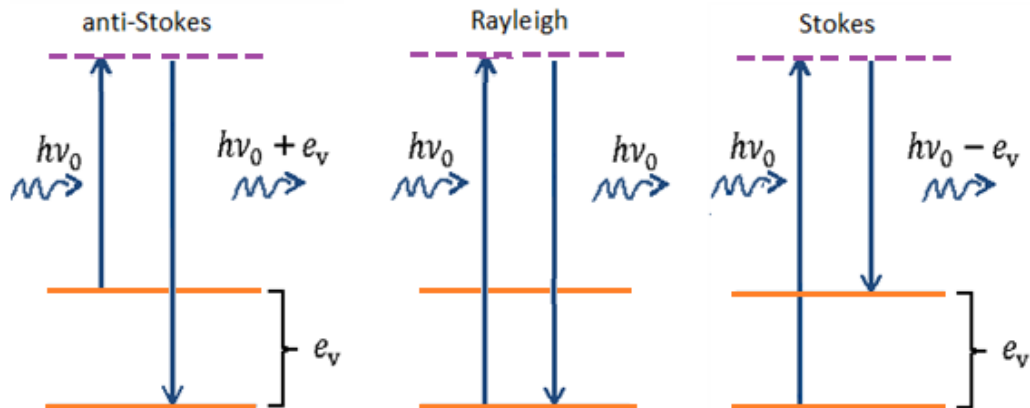


Figura 11 — Representação da interação fóton-elétron-fônon em níveis vibracionais. Fonte: Fornecida pela autora.

Os espalhamentos Raman de primeira ordem baseados em fundamentos da mecânica quântica seguem tais descrições:

- Espalhamento Raman Stokes: o elétron é excitado pela incidência do fóton de energia $h\nu_0$, assim esse elétron passa para um estado chamado virtual que é um estado cuja energia é a soma entre a energia que o elétron já possuía e a energia do fóton, não precisa ser um estado de energia possível de ser ocupado no material. No

estado virtual o elétron interage com o fônon do estado fundamental, e, cede energia vibracional e_v para o fônon. Desse modo, o fóton é espalhado com energia $h\nu_0 - e_v$.

- Espalhamento Rayleigh: o elétron após interagir com o fóton retorna ao mesmo nível de energia inicial e o fóton espalhado continua com a mesma energia inicial $h\nu_0$.
- Espalhamento Anti-Stokes: o elétron é excitado pela incidência do fóton de energia $h\nu_0$, assim esse elétron passa para o estado virtual. No estado virtual o elétron interage com o fônon do estado fundamental, e, ganha energia vibracional e_v do fônon. Desse modo, o fóton é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$.

É interessante ressaltar que espalhamento Raman de primeira ordem envolve apenas oscilações com momentos próximos do centro da Zona de Brillouin (ZB), isto é, quando o vetor de onda é aproximadamente zero ($q \cong 0$), uma vez que os experimentos convencionais de espectroscopia Raman em que se utiliza luz visível (comprimentos de onda da ordem de ~ 500 nm) e os momentos das radiações incidente e espalhada serão da ordem de 10^5 cm^{-1} . Esse valor é muito menor que a extensão típica da Zona de Brillouin ($q \leq 2\pi/a_0 \leq 10^8 \text{ cm}^{-1}$, em que a_0 é o raio de Bohr) da maior parte dos materiais [47].

A intensidade da radiação espalhada é dependente da polarização induzida e da polarização espalhada, essa intensidade depende de um tensor chamado tensor Raman, o qual representa uma relação entre susceptibilidade elétrica e deslocamento atômico considerando ($q=0$) [47]. Uma determinada oscilação específica apresentará o tensor Raman e se para uma dada combinação de polarizações da luz incidente e espalhada a intensidade da radiação espalhada for diferente de zero, dizemos que o modo de vibração é Raman ativo (acessível por espalhamento Raman).

O modo é dito não ativo se a intensidade da luz que é oriunda do processo de espalhamento que envolve um determinado modo vibracional for nula. Desse modo, podemos afirmar que a atividade Raman é dependente da direção de propagação das oscilações (tensor Raman), e da geometria de espalhamento, isto é, a polarização e direção das radiações incidente e espalhada. Esse conjunto de combinações que leva em consideração a geometria do espalhamento recebe o nome de regras de seleção Raman [47]. A atividade Raman dos modos vibracionais para cada geometria de espalhamento e tensores Raman para cada tipo de estrutura estão disponíveis na literatura [48]. Mas convém destacar que os modos proibidos pelas regras de seleção podem aparecer em condições de desordem estrutural.

De maneira geral, o espectro Raman nos fornece uma medida direta dos modos normais de oscilação de um meio que dependem das interações entre os átomos constituintes. Então, as alterações composicionais e estruturais (efeitos de estresse, confinamento quântico entre outros) podem modificar substancialmente o espectro vibracional de um determinado material que faz com que a técnica de espectroscopia Raman seja adequada para o estudo dessas propriedades [47].

2.3 Nano-semicondutores e confinamento quântico

Há um interesse da comunidade científica no desenvolvimento de métodos para reduzir ainda mais o tamanho dos materiais semicondutores, pois há grandes mudanças e melhorias nas propriedades físicas e químicas para tais materiais. Muitas vezes a minimização do tamanho dos materiais semicondutores demonstrou maximizar o desempenho dos semicondutores para sua aplicação em uma ampla gama de aplicações de materiais [49].

Os nanocristais semicondutores são minúsculas partículas caracterizadas por exibirem propriedades ópticas e eletrônicas dependentes do tamanho. Com dimensões na faixa de 1-100 nm [49], os nanocristais preenchem a lacuna entre moléculas e cristais grandes que acarreta em transições eletrônicas discretas que se assemelham a átomos isolados, o que pode ser interessante na exploração da utilidade do material.

Em semicondutores as mudanças com a diminuição da escala de tamanho são notáveis, como exemplo podemos citar o nanocristal semicondutor CdSe pode apresentar energia de *gap* (*bandgap*) entre ~1.76 eV (diâmetro 20 nm) até ~2.76 eV (diâmetro 1.8 nm) [49], dessa forma a energia de *gap* pode ser sintonizada através do confinamento quântico para emitir luz fluorescente em todo o espectro visível. Caso a diminuição nos semicondutores seja somente física, mantendo-se a estrutura eletrônica do material, resulta na diminuição do tamanho médio das partículas, assim há o aumento da área superficial por unidade de volume, e este aumento significativo da área superficial o que pode contribuir para a alteração de algumas propriedades do material [50] (exemplo: aumento da energia superficial em efeitos de fotoluminescência).

Quando as dimensões de um cristal são reduzidas para valores abaixo do comprimento de onda de De Broglie (ordem de algumas dezenas de nanômetros) para o elétron pode ocorrer o efeito de confinamento quântico, isto é, pode surgir efeitos quânticos induzidos pelo confinamento dos portadores de carga e ocorrem alterações nos níveis de energia, implicando

em novas propriedades físico-químicas, então materiais semicondutores nanoestruturados podem apresentar características distintas do mesmo material em nível macroscópico [51].

O efeito de confinamento quântico dos portadores de carga pode resultar no aumento de energia cinética e na discretização da energia, assim tornando possível a sintonização da emissão ou absorção em um determinado comprimento de onda. Dessa forma, o movimento das partículas deixa de ser tratado classicamente e passa ser regido pela mecânica quântica. Teoricamente, o efeito de confinamento quântico dos elétrons em semicondutores acarreta em um aumento energético do *gap* nas transições eletrônicas, conforme o tamanho das partículas diminui [52]. Nesse sentido, os efeitos tanto sobre a fotoluminescência e absorção eletrônica aparecem especialmente quando o tamanho das partículas é menor ou comparável ao raio de Bohr do éxciton [52].

Na Figura 12, representamos os efeitos de confinamento quântico para alguns sistemas, a partir de regimes compostos por átomos, clusters, partículas e depois o material de tamanho macroscópico (“*bulk*”- para esse tipo de material não há alteração do *gap* com aumento de tamanho de partícula), podemos notar que há a diminuição do *bandgap* em função do aumento das estruturas (de modo progressivo). Como nos semicondutores após a absorção de um fóton, um éxciton é instantaneamente criado, esse processo afeta nas propriedades ópticas do material, assim, a absorção óptica é determinada pela sua estrutura eletrônica e é utilizada como um método para investigar suas propriedades ópticas e eletrônicas.

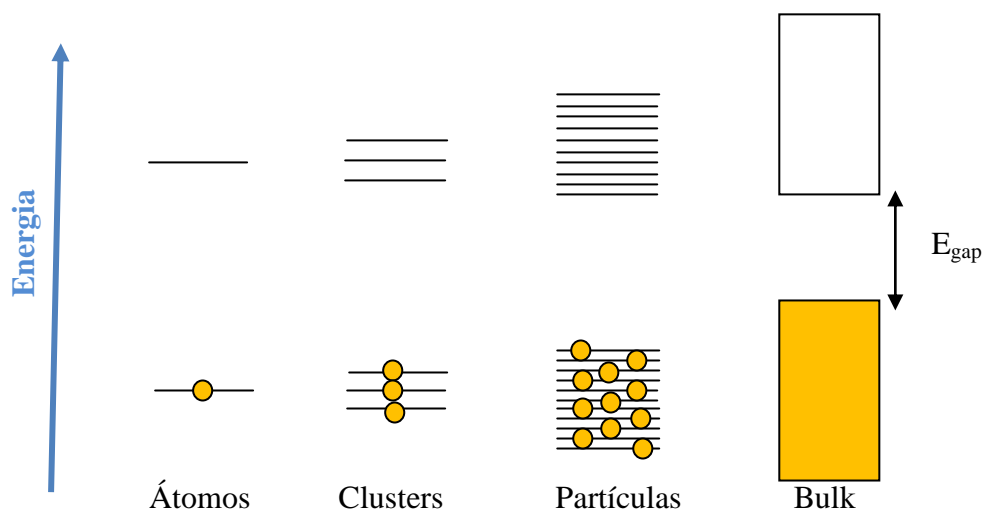


Figura 12 — Representação do efeito de confinamento quântico para alguns sistemas. Fonte: Fornecida pela autora.

As nanopartículas de diferentes materiais podem ser sintetizados por vários métodos de síntese, em nosso caso adotamos dois métodos de síntese: o método de reação de estado sólido (ou mecano-síntese / rota física), em qual trabalhamos com o material no regime nanoparticulado e o método solvotérmico assistido por micro-ondas (rota química), em que a probabilidade do material sofrer o confinamento quântico é considerável devido a grande redução do tamanho de partículas para este tipo de síntese.

2.4 Fotoluminescência

A fotoluminescência é a emissão de luz devido à energia de excitação que provém de uma determinada radiação absorvida (foto-excitação). Com o processo de foto-excitação, os elétrons provenientes do material absorvem essa energia e passam do estado fundamental para um estado excitado (maior energia), essa passagem entre níveis de energia chamamos de transição eletrônica. Os elétrons ao retornarem aos seus estados de equilíbrio liberam um excesso de energia proveniente da absorção, a emissão dessa energia pode ser do tipo radiativa (luz) ou não radiativa. A energia da radiação emitida é dada pela diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição.

Podemos destacar como uma das transições mais acessíveis através da espectroscopia de fotoluminescência a transição banda-a-banda (interbandas), a qual é produzida pela emissão de um fóton resultante da transposição da banda de energia proibida (*gap*) de um elétron livre da banda de condução para se recombinar com um buraco da banda de valência. A emissão só ocorre quando o elétron recebe energias iguais ou maiores que a energia do *gap* (E_g).

As transições radiativas dos cristais também são regidas por uma regra de seleção. A energia do estado quântico de um elétron é dependente do número de onda k de sua função de onda, isto é, $E(k)$. Pelo princípio de conservação dos momentos, espera-se que o momento cristalino ($\hbar k$) se conserve em um processo que um elétron em uma rede cristalina interage com outra partícula. Em termos de um fenômeno de absorção óptica em cristais, o valor de k de um elétron não sofre mudanças porque o momento de um fóton na região do visível é muito pequeno comparado com o de um elétron, isto sugere que a absorção óptica só irá ocorrer entre estados de mesmo k [47].

A transição direta é aquela que obedece a essa regra de seleção, caracterizada por apresentar o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência são localizados no

mesmo ponto do espaço dos momentos, e é esse tipo de transição banda-a-banda a mais provável de ocorrer. É comum nos referirmos aos materiais que possuem esta estrutura de banda como materiais de *gap* direto. Em alguns materiais ocorre à transição indireta em que o fundo da banda de condução é deslocado em relação ao topo da banda de valência, assim a transição direta é proibida pela regra de seleção de k , então para que ocorra a transição entre as bandas o vetor de onda deve ser alterado, ou seja, é possível ocorrer se a transição for intermediada pela absorção ou emissão de fônons ($k_{final} = k_{inicial} + k_{f\u00f3non}$). Aos materiais que possuem esta estrutura de banda como materiais de *gap* indireto.

Conforme relatamos na seção 1.3, as estruturas cristalinas podem apresentar impurezas ou defeitos de maneira a interferir nesses processos das possíveis transições, gerando níveis aceitadores ou doadores entre as bandas, assim podendo alterar os valores das energias atribuídas a emissões. E os tipos de emissão produzem assinaturas facilmente identificáveis nos espectros de fotoluminescência [47].

3. MATERIAS E MÉTODOS

Este capítulo é destinado a descrição dos métodos de síntese, já que adotamos duas rotas diferentes, tanto a rota física através da mecano-síntese quanto a rota química através do método solvotermal assistido por micro-ondas. Relatamos as principais técnicas adotadas para a caracterização para o material semicondutor à base de ZnO e alguns conceitos sobre física associados às técnicas quando pertinentes.

3.1 Rotas de síntese

Para as sínteses de nanoestruturas de alta performance considera-se que as características químicas e físicas podem alterar as propriedades do material. Na formação de nanomateriais características como forma, efeitos de tamanho de grão e superfície, assim como organização atômica afetam diretamente nas propriedades desejadas. Para produzir esses materiais, o processo de síntese exige rigorosidade metodológica como o controle de fatores que podem influenciar na composição do material, tais como pH, temperatura, tempo, concentração de reagentes, lavagens entre outros [53].

No processo de síntese de materiais nanoestruturados quanto a forma, a efeitos de tamanho e de superfície, a organização atômica do material, sendo estes especialmente relevantes e afetam diretamente nas propriedades desejadas. Destacam-se duas rotas/abordagens: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima), apresentadas na Figura 13. As abordagens *top-down* basicamente englobam processos físicos para a produção de materiais de dimensões nanométricas, tais como a litografia ou moagem. Enquanto as abordagens *bottom-up* utilizam o processo de crescimento de cristais para formar nanoestrutura a partir de precursores moleculares ou atômicos, em outras palavras representam os processos químicos, como um nanocristal obtido através de um precipitado de uma solução [36].

O processo *top-down* apresenta uma maior dificuldade quanto ao controle da formação da superfície da nanoestrutura, representado por processos físicos (litográficos), nos quais materiais maiores são produzidos materiais menores, como exemplo a reação de estado sólido (mecano-síntese). As irregularidades granulares podem causar mudanças nas propriedades superficiais e físicas do material a ser analisado.

O processo *bottom-up* apresenta controle da formação a nível atômico e obtenção de nanopartículas e é representado por uma síntese química (crescimento), na qual se constrói o material átomo a átomo, molécula a molécula, cluster a cluster, também conhecida por automontagem, como exemplos: processo sol-gel, solvotermal, métodos dos precursores químicos, entre outros. Um desafio da ciência e tecnologia das nanoestruturas é combinar as duas abordagens e desenvolver métodos para criar sistemas em todas as escalas de tamanho (desde nível molecular até nível macroscópico) [26].

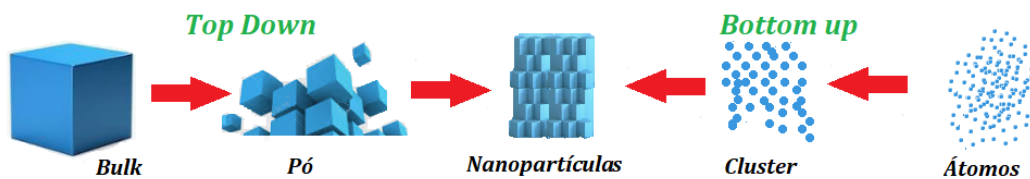


Figura 13 — Representação das rotas: *top-down* e *bottom-up*. Fonte: Fornecida pela autora.

3.1.1 Mecano-síntese ou reação de estado sólido

A literatura mostra muitos esforços direcionados à síntese e modificação de partículas de ZnO para essa ampla gama de aplicações. Diversos métodos de síntese são reportados para a produção de nanoestruturas de ZnO, tais como evaporação térmica, transporte de fase de vapor, epitaxia de fase vapor orgânica de metal, revestimento por imersão, deposição eletroquímica e decomposição térmica aquosa, porém optamos por um processo sintético simples, com possibilidade de larga escala e de baixa temperatura para a síntese de nanopartículas de ZnO [54].

A mecano-síntese é uma rota física que também é baseada em método de reação de estado sólido e consiste em um dos processos mais tradicionais na síntese de materiais cerâmicos. A partir de reagentes de alta pureza como óxidos metálicos, carbonatos ou sais, junto a solventes e ferramentas rígidas de moagem e altas energias, o qual resulta em precursores na fase sólida (homogênea).

As altas energias envolvidas no processo de moagem podem envolver alguns processos como: deformações elásticas, deformações plásticas, deformações de cisalhamento, fraturas, ressoldagem, amorfizações, mudanças de fase e reações químicas. Destacam-se como vantagens deste método o custo de síntese das amostras ser reduzido quando comparado com outros, tempo de produção e a produção em larga escala.

3.1.1.1 *Síntese das Amostras ZnO puro moído através da mecano-síntese*

Para estudar os efeitos da moagem na estrutura de ZnO, preparamos algumas amostras moídas por diferentes períodos de tempo. No processo de mecano-síntese (Figura 14) as amostras ZnO foram sintetizadas a partir do pó precursor ZnO (QHEMIS 99.9%) de alta pureza que foi depositado em um vaso de moagem com água deionizada, com volume útil de 20 ml, juntamente com esferas de zircônia de 3 mm de diâmetro. O moinho vibratório de alta energia utiliza um motor de potência de 120 W e rotação de 1720 rpm. Assim, o vaso foi colocado em moinho vibratório de alta energia, que serve para redução do tamanho de grãos, induzir fraturas, ressoldagem e homogeneização [55], resultando em partículas de nanômetros, onde permaneceu em processo de moagem por 5 horas, 48 horas (2 dias), 72 horas (3 dias), 96 horas (4 dias), 120 horas (5 dias), 144 horas (6 dias) e 168 horas (7 dias).

Em um moinho de alta energia os reagentes submetidos à agitação, e em razão das repetidas colisões com as superfícies das ferramentas de moagem, as partículas dos pós sofrem sucessivas deformações plásticas, fraturas e ressoldagem podendo ter seus tamanhos reduzidos a dimensões menores ou nanométricas. As amostras são colocadas na estufa a 80 °C durante 12 h de forma a obtermos as amostras em forma de pó novamente (Figura 15).

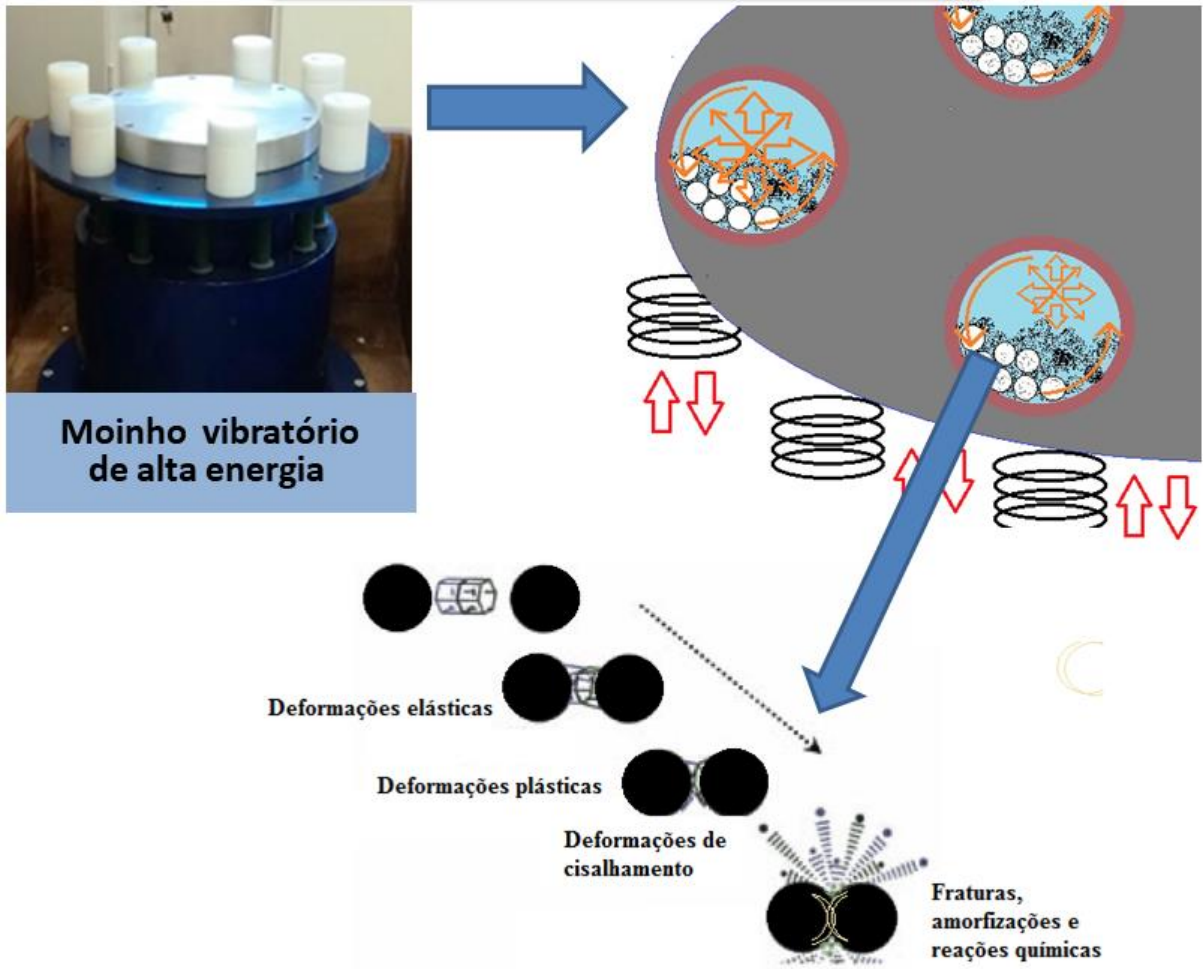


Figura 14 — Mecano-síntese baseada em método de reação de estado sólido. Fonte: Fornecida pela autora.

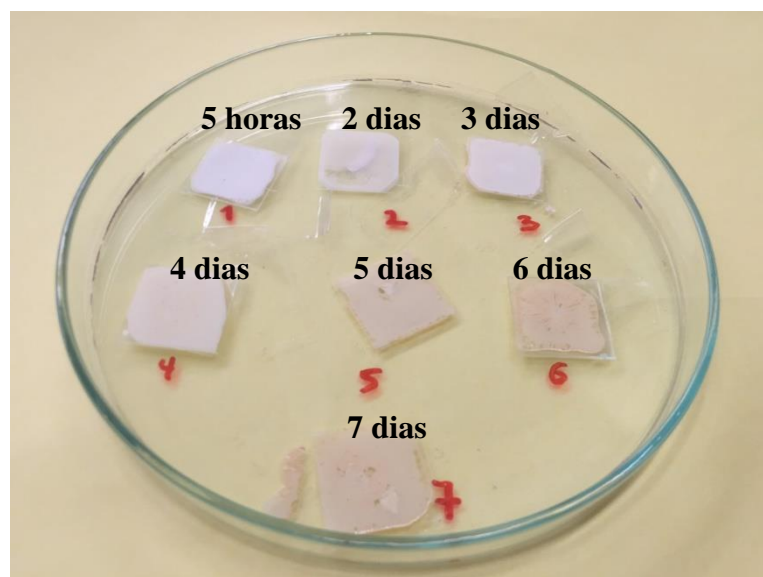
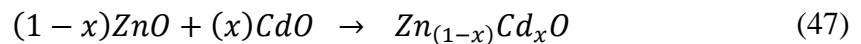


Figura 15 — Amostras de ZnO com diferentes tempos de moagem. Fonte: Fornecida pela autora.

3.1.1.2 Síntese de $Zn_{1-x}Cd_xO$ através da mecano-síntese

No processo de mecano-síntese [56], as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$, em que x representa a porcentagem de dopante (concentração molar), utilizamos $x = 0.00$ e 0.01 , ou seja ZnO e $Zn_{0.99}Cd_{0.01}O$. As amostras foram sintetizadas a partir dos pós precursores ZnO (QHEMIS 99.9%) e CdO (ALDRICH 99.99%) de alta pureza que foram depositados em vasos de moagem, colocadas as quantidades ajustadas de forma que tenham porcentagens molares de dopante (Equação 47).

Os reagentes foram pesados numa balança analítica de precisão e em seguida os óxidos em forma de pó foram colocados em um pote com água deionizada, com volume útil de 20 ml junto às esferas de zircônia de 3 mm de diâmetro. O vaso foi colocado em moinho vibratório de alta energia e permaneceu em processo de moagem por 5 horas.



Após o processo de reação de estado sólido, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos (400 °C e 700 °C) por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O objetivo do tratamento térmico é induzir modificações de cristalinidade, relaxação do estresse interno e homogeneização da composição das nanopartículas.

3.1.2 Solvotermal assistido por micro-ondas

Outro método adotado foi o método solvotérmico que é uma rota química baseada na co-precipitação controlada de uma base diluída em um solvente. O processo solvotermal é baseado em reações químicas viáveis a síntese de cristais, e esse método se mostra cada vez mais eficaz para a obtenção de fases puras sem a necessidade de altas temperaturas agregado ao severo controle dos fatores que podem modificar a reação, tais como: pH, pressão e concentrações dos íons presentes no meio reacional [57].

Utilizamos o método solvotermal assistido por micro-ondas, nome atribuído devido ao fato de que pelo menos um dos solventes ser a água. Esse método é baseado no acoplamento direto das moléculas do solvente com o campo eletromagnético na região das micro-ondas. A irradiação por micro-ondas induz a uma rotação molecular resultante do alinhamento de dipolo do solvente com a oscilação do campo eletromagnético externo.

Entre as vantagens atribuídas a esse método pode-se exaltar: a cinética do tempo de reações sem alteração da qualidade do produto final; o baixo custo operacional e a ampliação

de uso em muitos domínios, tais como materiais de fases metaestáveis; química molecular com a síntese de novos polímeros; química híbrida com estabilização de novos enquadramentos, com a preparação envolvendo materiais orgânicos, inorgânicos ou biológicos; a elaboração de nano cristalitos, nano sistemas, crescimento de cristais funcionais caracterizados por propriedades físicas específicas de apoio a aplicações industriais; deposição de filmes finos; preparação de cerâmica em baixa temperatura e nanobiotecnologia.

3.1.2.1 *Síntese de $Zn_{1-x}Cd_xO$ através de solvothermal assistido por micro-ondas*

No processo de síntese por solvothermal assistido por micro-ondas utilizamos para preparar nossas amostras uma solução de $ZnCl_2$ (cloreto de zinco - ALDRICH, 99.99%) em etilenoglicol. Colocadas sob agitação até obter uma solução diluída, adicionou-se água e a base NaOH (hidróxido de sódio; concentração 5M), sendo o processo de junções feito à agitação constante. A adição da solução da base é um agente de nivelamento de tamanho, e através do meio básico formado permite que haja decomposição do cloreto para a liberação do cloro no sistema, assim prepara-se o ZnO puro.

No caso do $Zn_{1-x}Cd_xO$, utilizou-se o $CdCl_2$ (cloreto de cádmio - ALDRICH, 99.99%) como reagente dopante, sendo que o Cd (cádmio) é que entrará nos sítios dos íons Zn^{2+} , e $x = 0.00; 0.005; 0.01; e 0.05$, ou seja ZnO e $Zn_{0.995}Cd_{0.005}O$, $Zn_{0.99}Cd_{0.01}O$ e $Zn_{0.95}Cd_{0.05}O$. O processo de síntese permanece o mesmo, porém o reagente equivalente ao dopante é diluído com uma porção do solvente, antes de acrescentar a base. Feito isso, a solução é colocada no vaso de teflon e é submetida a 140 °C por 10 minutos (rampa de aquecimento de 40 °C/min). Depois do processo de solvothermalização, os pós são lavados com água deionizada (4 à 5 vezes) e álcool isopropílico (2 vezes) por centrifugação para a retirada do excesso de bases e/ou surfactante (através de medições de pH) e secos em estufa a 80 °C, assim são obtidas as amostras em forma de pó [58]. As etapas do processo são representadas na Figura 16.

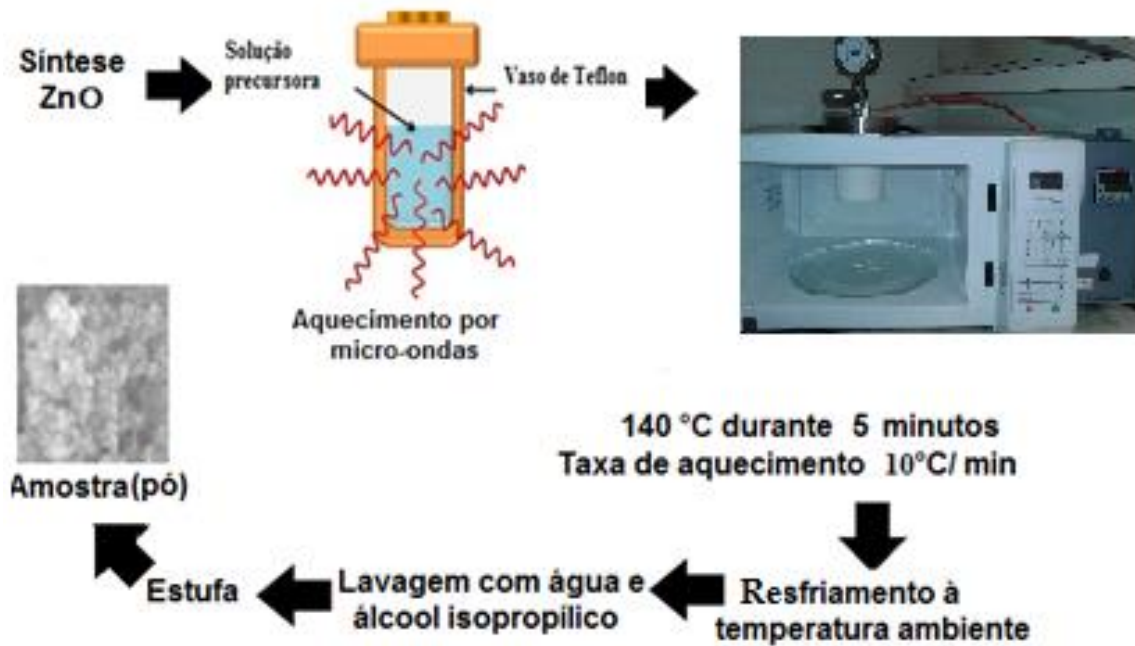


Figura 16 — Processo de síntese de ZnO através do método solvotermal assistido por micro-ondas. Fonte: Fornecida pela autora.

Ambas as sínteses das amostras foram realizadas no laboratório de síntese e caracterização de materiais cerâmicos, do Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman, do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica experimental, não destrutiva, a qual auxilia na caracterização cristalográfica de sólidos fornecendo informações estruturais destes. A difração de raios X permite obter informações tais como tamanho do cristalito, posições atômicas e parâmetros de rede [59].

Neste trabalho, as amostras utilizadas para os experimentos de difração de raios X foram preparadas para difração em método do pó. Para realização dessas medidas, as amostras foram depositadas de maneira homogênea sobre lâminas de vidro. Os padrões de difração foram obtidos com o uso de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, em temperatura ambiente, do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), fonte de 40 kV com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), corrente 30 mA, velocidade de 0.5°/minuto, com passo de 0.02°, de 20° a 80°, as medidas foram feitas pela técnica Natalia A. Zanardi.

As fases de cada composto foram indexadas usando as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*) disponíveis no *software Crystallographica Search Match* versão 2.1 [60].

As medidas de DRX foram realizadas em temperatura ambiente e utilizamos o método de Debye- Scherrer para calcular o tamanho médio de cristalito (D) dado por:

$$D = \frac{A \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (48)$$

Onde D é o tamanho médio calculado de cristalito, β é a largura meia altura do pico (considerando a necessária remoção do alargamento instrumental, feita descontando dos valores destes parâmetros os valores obtidos para os mesmos no refinamento de uma amostra padrão de silício policristalino), A é um fator adimensional ligado a forma do material (também chamada de constante de Scherrer), no caso do ZnO utilizamos o valor de 0.90 [61], λ é o comprimento de onda do raio X e θ é o ângulo de difração de Bragg.

3.3 *Espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência*

As técnicas de espectroscopia são baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação monocromática incidida em sistemas como gases, líquidos ou sólidos apresenta a possibilidade de ocorrência de fenômenos como a absorção UV / Vis / IR, luminescência, espalhamento elástico e inelástico. Estes fenômenos podem ocorrer em diferentes regiões do espectro eletromagnético, sendo possível obter informações a nível estrutural sobre o material analisado.

Na espectroscopia Raman a radiação espalhada possui uma frequência diferente da radiação incidente, e a diferença entre as frequências apresentará informações a respeito dos modos vibracionais da estrutura (podem ser relacionados com a ligação, átomos ou moléculas). Conforme já mencionamos na seção 1.3, as propriedades ópticas dos materiais objetos deste estudo são intimamente relacionadas aos defeitos e à estrutura eletrônica.

A espectroscopia Raman apresenta-se como uma técnica bastante sensível às modificações de composição, estrutura cristalina e densidade de defeitos. Por sua rapidez da obtenção dos dados e uma vez que decorre do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética não modificando a estrutura do material analisado, ou seja, possui caráter não-destrutivo, além do alto grau de reprodutibilidade. Por esses motivos, a espectroscopia

Raman foi utilizada neste trabalho como uma das principais técnicas de caracterização, tanto para o monitoramento da síntese, como para a caracterização composicional e estrutural dos materiais. A espectroscopia Raman não demanda preparação especial da amostra e basta uma pequena quantidade de material (forma sólida, em pó ou forma líquida) para fazer a medida.

Para a realização das medidas Raman utilizou-se dois espectrômetros: um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 e um HR 800 Evolution micro-Raman ambos da Horiba Jobin-Yvon.

O espectrômetro Jobin-Yvon T64000 (Figura 17) é composto por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, e opera na faixa de comprimento de onda variando de 400 a 950 nm, o espectrômetro está acoplado a um microscópio ótico Olympus, modelo BX 40. Já o espectrômetro HR 800 Evolution (Figura 18) é composto por um monocromador *single* com redes de difração que podem ser de 600, 950 ou 1800 linhas/mm, este espectrômetro está acoplado a um microscópio ótico Olympus BX 41 no HR 800, com lentes objetivas de 10 X, 50 X e 100 X.



Figura 17 — Espectrômetro T 64000. Fonte: Foto retirada da referência [62].

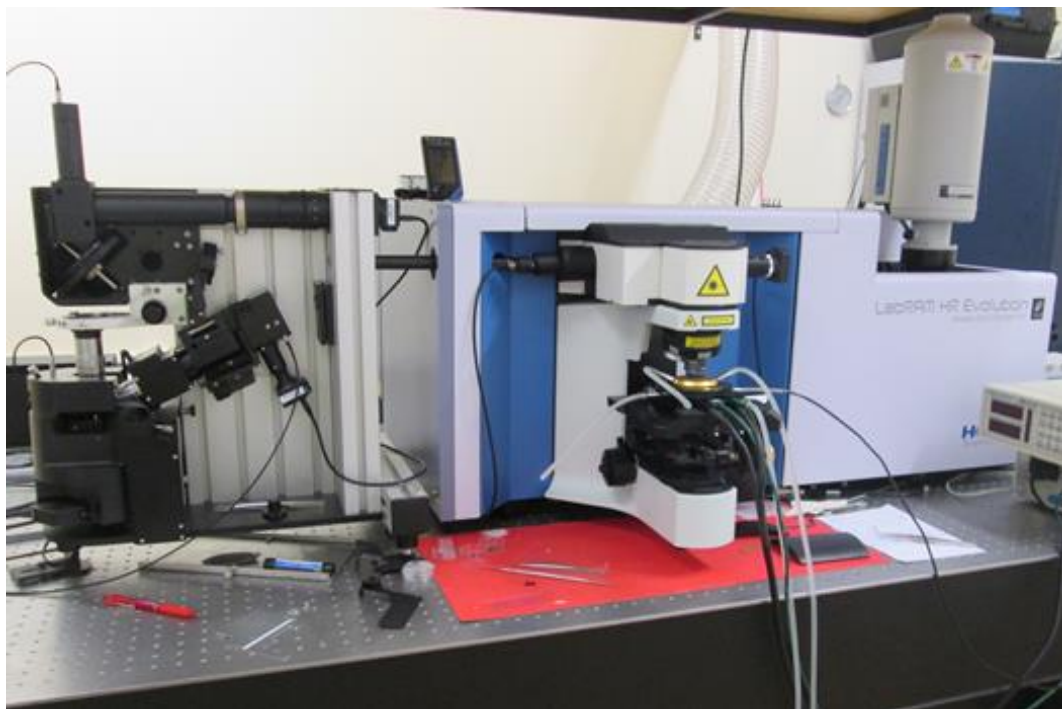


Figura 18 — Espectrômetro HR 800 Evolution micro-Raman. Fonte: Foto retirada da referência [62].

Ambos espectrômetros operam com detector do tipo dispositivo de carga acoplada, também conhecida por CCD (*Charged-Couple Device*), acoplada a um microcomputador que é responsável pela aquisição e armazenamento de dados. O equipamento composto pelo espectrômetros e CCD é controlado por um software específico, no qual é possível controlar alguns parâmetros como: posição das grades, aquisição do sinal e mecanismos de segurança.

As amostras foram excitadas com a luz de um laser de argônio com comprimento de onda de 457 nm e 488 nm no T64000. E no HR 800 Evolution utilizamos as linhas 532 nm e 633 nm para as medidas Raman e a 488 nm do laser argônio para fazer as medidas de fotoluminescência.

As aquisições foram realizadas em temperatura ambiente e com temperatura variável, onde foi utilizado um "spot size" com um diâmetro de aproximadamente de 2,5 μm e resolução espectral melhor que $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. A calibração do espectrômetro foi feita com uma amostra de silício como referência, a qual apresenta um pico intenso em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$. Para evitar indesejados efeitos de aquecimento das amostras, utilizamos a potência do laser com valores sempre menores que 0.5 mW para evitar efeitos de aquecimento.

As medidas a baixas temperaturas para fotoluminescência do visível foram realizadas com um criostato (Janis CCS-350S) com ciclo fechado a hélio (He) (Figura 19), no intervalo

de temperatura entre 20 e 240 K. Para realizar as medidas em função da temperatura, deixamos o sistema chegar a temperatura mais baixa 20 K, depois aumentamos gradualmente a temperatura, deixamos a amostra estabilizar na determinada temperatura antes da aquisição de cada espectro.

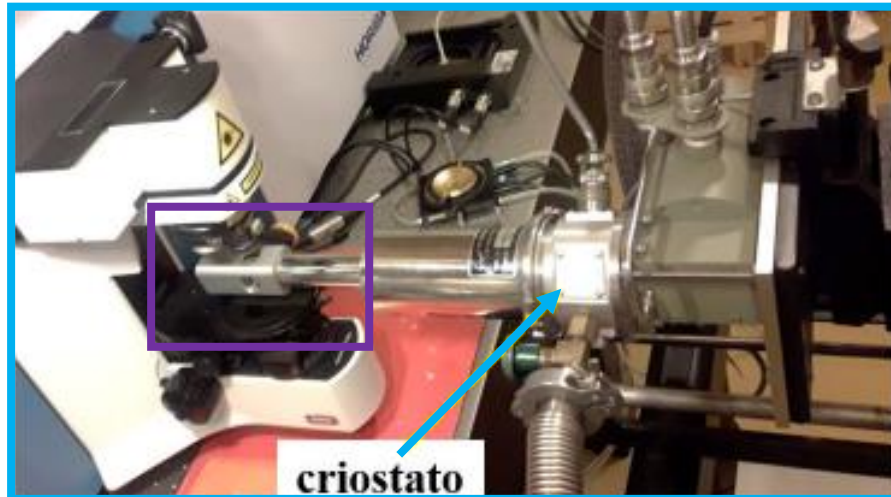


Figura 19 — Criostato Janis CCS-350S de ciclo fechado (móvel) acoplado ao espectrômetro Raman e o porta amostra adaptado para pós. Fonte: Foto adaptada da referência [63] .

Essas medidas foram realizadas no laboratório de síntese e caracterização de materiais cerâmicos, do Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman, do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Também realizamos medidas de fotoluminescência em função da temperatura e intensidade de excitação foi excitada com a linha 355 nm (energia 3.49 eV) de um laser Cobolt 05-01 series de diodo. A variação da temperatura foi feita a partir de 9 K, através de um criostato de circuito fechado de hélio (Janis, modelo CCS – 150), equipado com um controlador de temperatura Lake Shore (modelo 805) - Figura 20. O espectro de

luminescência foi obtido por meio de uma grade de difração e a técnica convencional lock-in (Stanford SR 510), sendo o sinal detectado por um fotodiodo de GaAs pin refrigerado termo eletricamente. As medidas a partir da excitação UV foram coletadas desde 9 K até 300 K.

Essas medidas foram realizadas em colaboração com o professor Dr. Marcio Daldin Teodoro e com o Dr. José Francisco Domenegueti do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).



Figura 20 — Criostato de circuito fechado de hélio (Janis, modelo CCS – 150). Fonte: Fornecida pela autora.

3.4 Espectroscopia óptica UV-Vis

As análises de espectroscopia na região do UV-Vis NIR foram realizadas com um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, com um intervalo de comprimento de onda de 175 e 2400 nm e configurado para o modo de absorbância, como mostra a Figura 21. O sinal emitido originalmente pelas fontes de luz é dividido em dois feixes, um deles passa pela amostra e o outro é utilizado como referência. Quando os sinais chegam ao detector, a intensidade do sinal que passa pela amostra é subtraído pelo outro, eliminando as possíveis flutuações do feixe original.



Figura 21 — Espectrofotômetro UV-Visível - Agilent, modelo Cary 5000. Fonte: Fornecida pela autora.

3.5 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura complementa a análise do material do ponto de vista de sua microestrutura. Através dessa técnica é possível observar a formação de partículas e analisar sua morfologia, suas dimensões em escala sub micrométrica e até mesmo sua composição. Neste trabalho as micrografias foram realizadas para as amostras na forma de pó. A caracterização microestrutural foi realizada, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em um microscópio Inspect F50, FEI, as imagens foram feitas com a ajuda do professor Dr. Elson Longo e sua equipe. Também utilizamos o microscópio JEOL (JSM-5800 LV) do Departamento de Física da UFSCar operado pela técnica Natália A. Zanardi.

3.6 *Termogravimetria (TGA)*

Para as análises termoanalíticas utilizamos o equipamento analisador térmico gravimétrico Shimadzu, modelo TGA-50. As medidas foram realizadas em ambiente de ar com uma vazão de 20 ml/min e rampas de temperatura com uma taxa de 5 °C/min, na faixa de temperaturas de 25 °C até 700 °C, o equipamento apresenta limite de massa igual a 20 mg.

A Análise Termogravimétrica (TGA) acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura e a Termogravimetria Derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, de um modo mais simples, a DTG é a derivada primeira da TGA.

Em outras palavras, a análise por termogravimetria faculta conhecer modificações que o aquecimento pode provocar na massa do material. Assim, temos acesso a uma faixa de temperatura que o material adquire composição química fixa (constante), também reconhecemos a temperatura em que começa a se decompor, ou o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão ou decomposição.

Essas medidas foram feitas no Departamento de Física da Unesp de Rio Claro com a orientação de Leandro Xavier e Alisson H. F. Marques.

4. ANÁLISES PRELIMINARES

Este capítulo é destinado a mostrar como foi a seleção dos materiais e expor os resultados iniciais que nos ajudaram a traçar as estratégias adequadas para direcionar apropriadamente o estudo e caracterização dos materiais à base de ZnO. A análise inicial contemplou os resultados fornecidos pelas técnicas DRX, MEV, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção UV-Vis e análise por termogravimetria.

Para tal, produzimos o material $Zn_{1-x}Cd_xO$ por duas sínteses diferentes conforme citado na seção 3.1. Utilizamos porcentagens molares (x) inferiores e superiores às relatadas na tese para fazer a avaliação sobre as possíveis modificações na estrutura seja pelo método de síntese ou seja pela dopagem. Desse modo, utilizamos $x = 0.0; 0.0025; 0.005; 0.01; 0.05; 0.10; 0.25; 0.50$ para ambos métodos de síntese. As amostras produzidas por mecano-síntese analisamos com tratamento térmico de 200 °C, 400 °C e 700 °C e para as amostras puras (ZnO) analisamos sem tratamento térmico, porém moída por 5 h também. No início descrevemos o comportamento para pequenas concentrações de dopante e numa fase posterior avaliamos o comportamento para altas concentrações de dopante para enfim definir o material para compor nosso estudo.

4.1 Difração de raios X

O difratograma de raios X para o ZnO puro obtido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas foi mostrado na Figura 22. A comparação entre o difratograma de raios X do ZnO com os difratogramas disponíveis na literatura mostrou que os picos se referem ao ZnO de fase *wurtzita* (grupo espacial $P63mc$) [64]. Não foi possível identificar picos referentes à fase blenda cúbica de zinco, que é um indicativo que o ZnO foi produzido sem a presença de fases secundárias. Os picos do difratogramas de raios X mostraram-se significativamente alargados que é um indicativo de que a amostra é composta por cristalitos de tamanho reduzido [65].

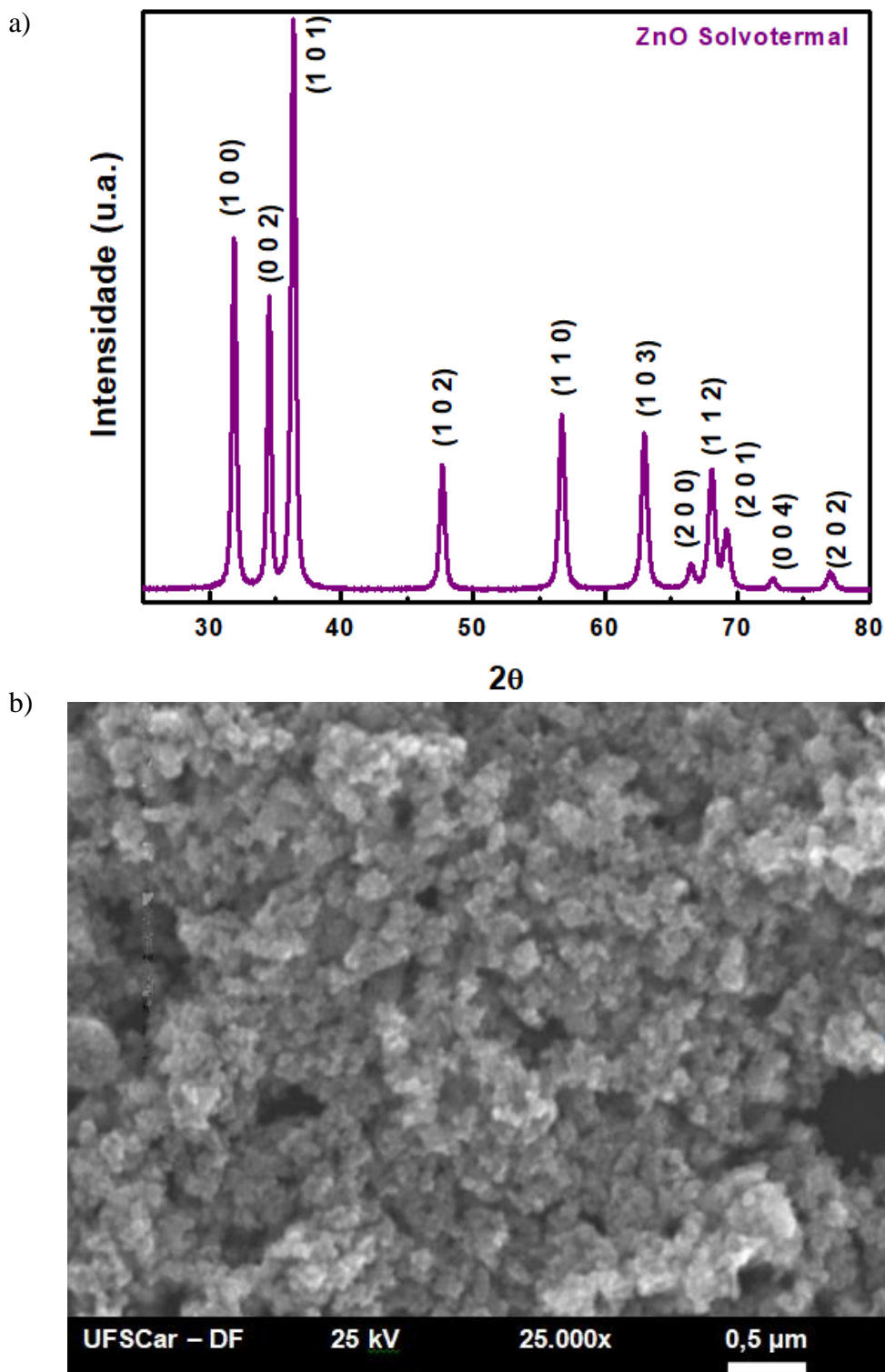


Figura 22 — a) Difratograma de raios X do ZnO produzido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas. b) Imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura para o ZnO solvotermal – imagens feitas no DF- UFSCar.

As imagens obtidas por MEV mostraram que o ZnO solvotermal apresenta-se muito aglomerado e o tamanho dos domínios de consistência cristalográfica são pequenos e

complexos devido a grande superposição de partículas. Dentro do limite da técnica, o material apresenta dimensões em escala na ordem de nanômetros concordando com os resultados do DRX, e pela Equação (48) de Scherrer o tamanho médio de cristalito o tamanho médio de cristalito considerando o pico (1 1 1) foi de aproximadamente 25 nm.

Os difratogramas de raios X para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ (solvotermal e mecano-síntese) foram apresentados na Figura 23 e na Figura 24. As amostras dopadas conservam a estrutura *wurtzita* e o DRX nos mostrou que a inserção de Cd à estrutura não leva à formação de qualquer outra fase secundária, considerando o limite da técnica de difração de raios X. Em comparação entre os dois métodos de síntese, percebemos que as amostras produzidas por síntese solvotermal apresentam certo alargamento dos picos, possivelmente um indício de desordem ou de que o material produzido tem dimensões características em uma escala menor.

Na Figura 23b) as intensidades dos difratogramas de raios X foram normalizadas com relação ao pico em 32° . Notamos um pequeno deslocamento nos picos de DRX e relatos associam este comportamento ao fato do Cd modificar a estrutura do ZnO, pois como possuem raios iônicos bem diferentes $Cd^{2+}(0.92\text{Å})$ e $Zn^{2+}(0.74\text{Å})$ [66], o Cd não alteraria a fase do ZnO devido às baixas concentrações (até 5% de dopante), mas pode provocar deslocamentos de até um grau nos picos [67]. Na Figura 23b, nota-se que a intensidade relativa das linhas é modificada principalmente para as amostras submetidas a tratamento térmico, o que pode estar relacionado com o aumento da desordem que ocasiona o aumento do espalhamento, o que é atribuído ao fator de desordem Debye Waller [68,69]. As imagens MEV mostraram que $Zn_{1-x}Cd_xO$ também apresenta domínios de consistência cristalográfica pequenos e complexos devido a grande superposição de partículas (Figura 25).

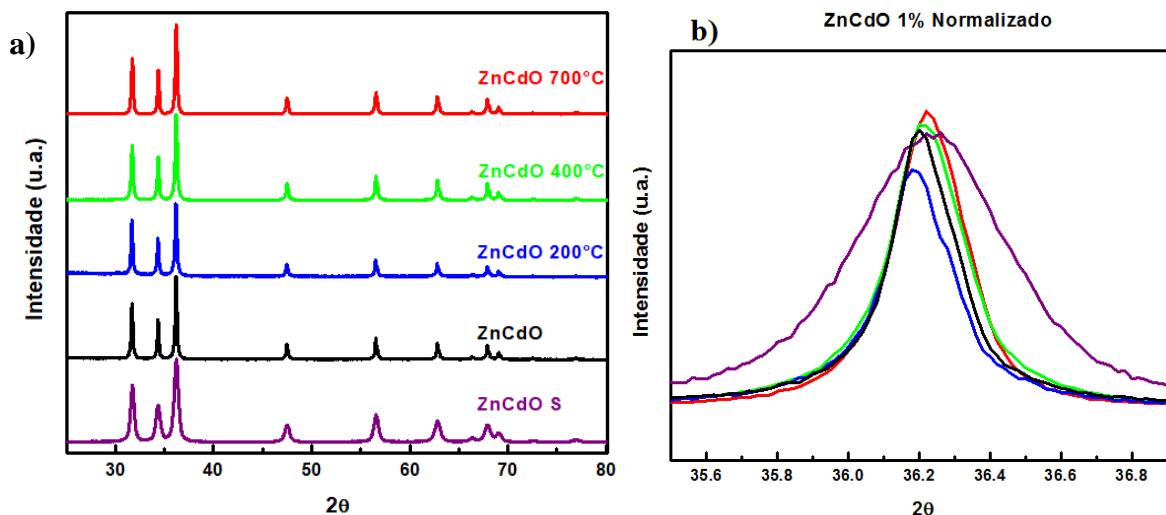


Figura 23 — a) Difratomogramas de raios X para as amostras dopadas $Zn_{1-x}Cd_xO$ com $x = 0.01$ (1% Cd); estão apresentadas as amostras feitas pelo método solvotermal assistido por micro-ondas (ZnCdO S), mecano-síntese sem processamento térmico (ZnCdO) e mecano-síntese. b) Difratomogramas de raios X normalizados em relação ao pico em 32° , no aumento da figura é mostrado o comportamento para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$.

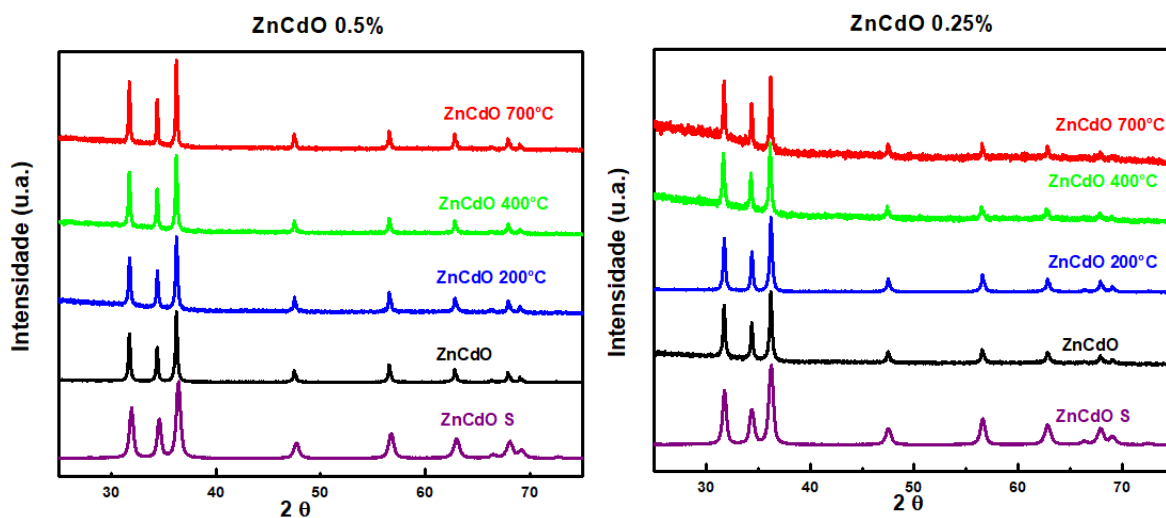


Figura 24 — Difratomogramas de raios X para as amostras dopadas $Zn_{1-x}Cd_xO$ com $x = 0.005$ e $x = 0.0025$.

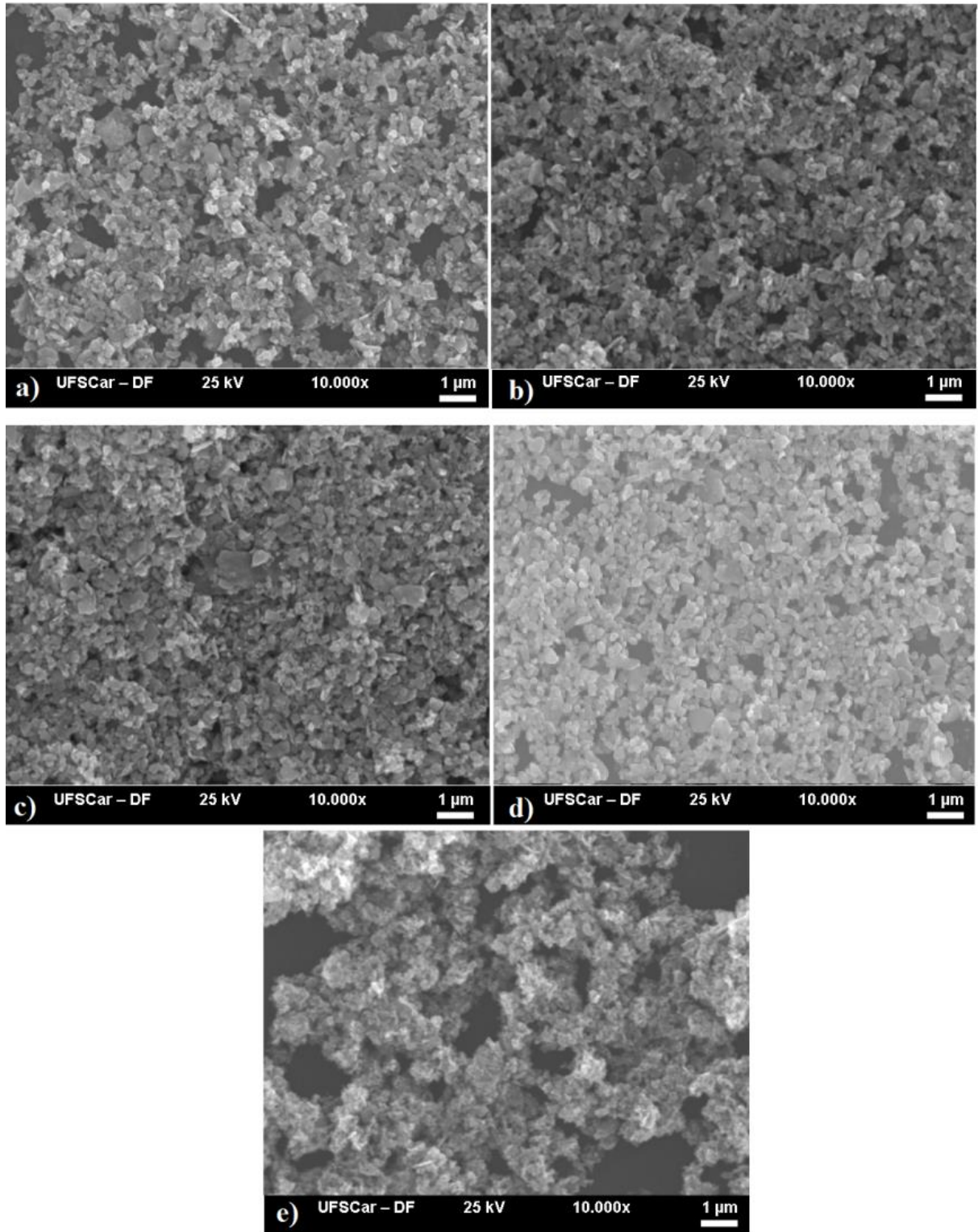


Figura 25 — Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para o $Zn_{1-x}Cd_xO$, $x = 0.01$, a) sem tratamento térmico, b) 200°C, c) 400°C, d) 700°C e e) solvotermal.

4.2 Espectroscopia Raman

Inicialmente, as medidas Raman foram avaliadas para a linha de emissão 457 nm. Para compreender os espectros Raman do material $Zn_{1-x}Cd_xO$ verificamos o comportamento do ZnO comercial (QHEMIS, 99.9 % pureza) e ZnO produzido por solvotermal assistido por microondas como referências a fim de analisar os efeitos da concentração de Cd e da temperatura na estrutura. Como referencial, apresentamos os modos de vibração identificados e característicos do ZnO comercial (moído por 5 horas, com tratamento térmico de 700°C) através da Figura 26 a). Na Figura 26 foram apresentados os modos vibracionais identificados para nossas amostras; em b) os espectros Raman para o ZnO comercial processado mecanicamente por 5 horas (ZnO 5 h) e submetido a tratamento térmico (ZnO 200 °C, ZnO 400 °C e ZnO 700 °C) juntamente com o espectro da amostra ZnO produzida por método solvotermal (ZnO hidro) e em c) os espectros com a linha de base normalizada para as amostras dopadas com 1% de Cd para os métodos mecano-síntese (sem tratamento térmico e com tratamento térmico) e solvotermal. E na Figura 27 foram apresentados os espectros Raman para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ para as concentrações $x = 0.01, 0.005$ e 0.0025 .

Na Figura 26, são apresentados os modos: A1 e E1 que são modos polares e são Raman e infravermelho ativos, respectivamente, enquanto os modos E2 são apolares e Raman ativos [70]. Os picos A1(LO) e E1(LO) a aproximadamente 570 cm^{-1} e 581 cm^{-1} estão relacionados à vibração de simetria na rede [71,72]. O pico 333 cm^{-1} é atribuído por ser o modo de vibração devido aos processos de dispersão de múltiplos fônons (m.f. = $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$), também chamados de contribuição de densidade de fônons [72,73]. Os picos em 98 cm^{-1} e 437 cm^{-1} referentes a E_2^{low} e E_2^{high} estão associados às vibrações com simetria E_2 [72]. Essa identificação é mantida para a maioria dos espectros com as diferentes concentrações de dopantes. Associa-se o modo de vibração E1(LO) com desordem estrutural e térmica, uma vez que esse pico varia de acordo com a mudança de concentração e tratamento térmico. A variação na intensidade dos picos A1(LO) e E1(LO) indicam que essa característica espectral é sensível à modificações estruturais. Um estudo detalhado a respeito disso será apresentado na seção 5.1.

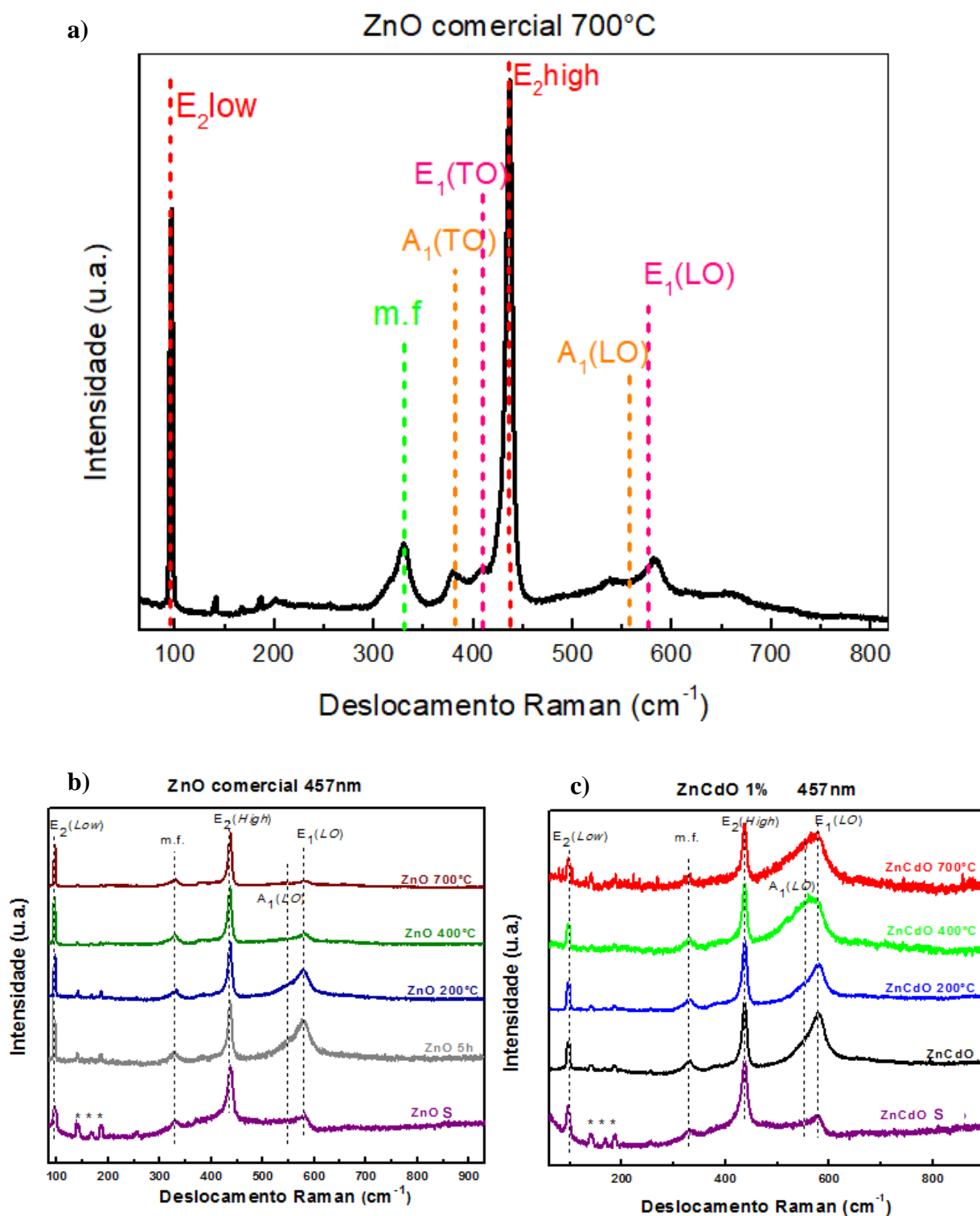


Figura 26 — a) Identificação dos modos vibracionais dos espectros Raman. b) ZnO comercial e ZnO solvotermal e c) $Zn_{1-x}Cd_xO$, $x = 0.01$ normalizando a linha de base para as amostras $Zn_{0.99}Cd_{0.01}$ 700°C e $Zn_{0.99}Cd_{0.01}O$ 400°C. onde as marcações (*) são linhas de plasma do laser.

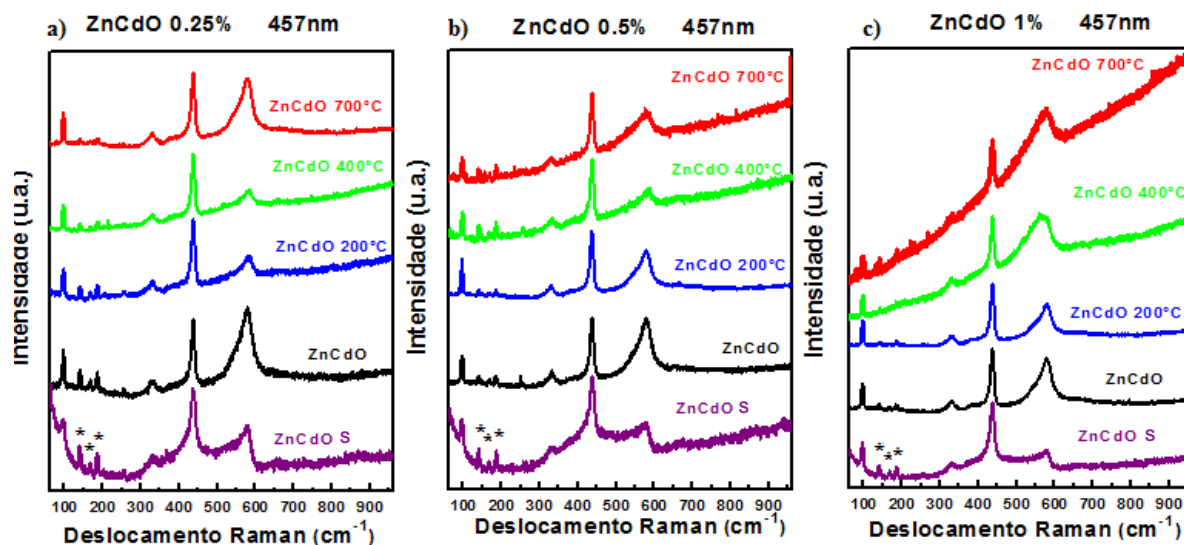


Figura 27 — Espectros Raman para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ feitas com as linhas de emissão 457 nm para as diferentes concentrações; a) $x = 0.0025$, b) $x = 0.005$ e c) $x = 0.01$.

A Figura 26a) mostra de antemão que a intensidade do modo de vibração em 581 cm^{-1} das amostras ZnO processadas mecanicamente (ZnO comercial) diminui com a medida que a temperatura aumenta. Comparamos a Figura 26 e a Figura 27, notamos que as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ revelaram que a intensidade do modo em 581 cm^{-1} não diminui com o aumento de temperatura, comportamento oposto a amostra de referência (ZnO comercial). Outra diferença foi o aparecimento de uma linha de base, especialmente para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ com maior concentração de Cd e com maior temperatura em virtude de uma resposta fotoluminescente mais intensa nessas amostras. Comparamos o modo 581 cm^{-1} entre as amostras produzidas por solvotermal com as amostras produzidas por mecano-síntese e verificamos que este modo é menor para a $Zn_{1-x}Cd_xO$ solvotermal, sendo que o modo 437 cm^{-1} apresentou certo alargamento em relação aos outros espectros, este seria um possível efeito de nanoestruturação e desordem, evidenciado ao longo do espectro (mais ruidoso e picos alargados) e de acordo com os resultados de DRX.

Para verificar a mudança de intensidade do modo E1(LO), foram feitos os gráficos considerando as intensidades do modo E_2^{high} (437 cm^{-1}) pelo modo E1(LO) em relação ao tratamento térmico e apresentados na Figura 28 e para o material de referência (ZnO comercial) na Figura 29, a linha de base foi normalizada para fazer essa análise.

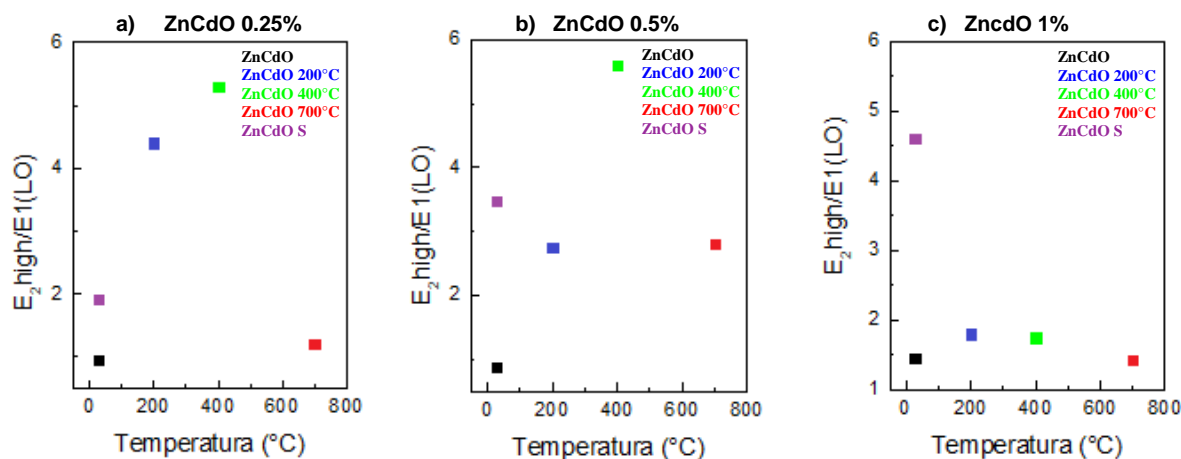


Figura 28 — Relação de intensidade Raman versus temperatura, considerando o modo E_2^{high} (437 cm^{-1}) e o modo $E_1(\text{LO})$ (581 cm^{-1}) para o $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ para a linha 457 nm.

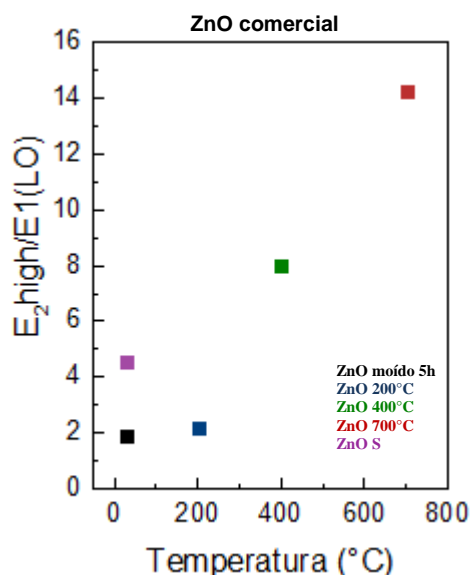


Figura 29 — Relação de intensidade Raman versus temperatura, considerando o modo E_2^{high} (437 cm^{-1}) e o modo $E_1(\text{LO})$ (581 cm^{-1}) para o ZnO comercial para a linha 457 nm.

As amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ produzidas por mecano-síntese apresentaram as intensidades do modo $E_1(\text{LO})$ altas, sendo valores próximos às intensidades do modo E_2^{high} (valores próximos a 1, Figura 28). O modo $E_1(\text{LO})$ para as amostras a 200°C apresentaram comportamento similar à amostra moída por 5 horas sem tratamento térmico. As amostras submetidas a 400°C foram as que mais apresentaram mudanças em relação ao modo $E_1(\text{LO})$.

O modo $E_1(\text{LO})$ para o ZnO comercial (ZnO 5h) tem metade da intensidade de E_2^{high} e para as temperaturas 400°C e 700°C a intensidade deste modo de vibração sofre uma diminuição podendo assumir um valor 14 vezes menor que o modo E_2^{high} ((Figura 26a) e

Figura 29) indicando uma progressiva diminuição da desordem. Ao comparar as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ produzidas por mecano-síntese e ZnO comercial (ZnO 5h), notamos que para o ZnO comercial o modo E1(LO) é duas vezes menor que o modo E_2^{high} e o modo E1(LO) nas amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$ tem quase a mesma intensidade do modo E_2^{high} , fato que assegura que a inserção de Cd induz modificações estruturais. Como o Cd^{2+} pode entrar nos sítios de Zn^{2+} , e considerando a diferença entre os raios iônicos do Cd^{2+} e dos íons Zn^{2+} possivelmente ocorre o aumento de desordem da estrutura, seja por substituição ou aumento de defeitos e vacâncias.

As relações de intensidade Raman ($E_2^{high}/E1(LO)$) versus temperatura indicaram que o ZnO comercial fica cada vez mais ordenado com o aumento da temperatura, enquanto as amostras dopadas apresentaram comportamento semelhante até 400°C, porém a amostra dopada mostra um aumento da intensidade do modo E1(LO) divergindo do comportamento da referência. Isso poderia ser atribuído a um aumento de defeitos locais gerados pela intensificação da incorporação de Cd na matriz ZnO, pois quando aumenta-se a temperatura, aumenta-se a interdifusão de Cd. A Figura 28 e a Figura 29 indicaram que a desordem é maior para a amostras dopadas ($Zn_{1-x}Cd_xO$), pois a relação entre as intensidades ($E_2^{high}/E1(LO)$) são inferiores às encontradas para o ZnO comercial.

As relações de intensidade Raman ($E_2^{high}/E1(LO)$) versus temperatura indicaram para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas, indicaram que as amostras dopadas apresentaram valores menores para esta razão de intensidades em comparação com a amostra pura. Este resultado indicou aumento da desordem (modo E1(LO)) com a inserção do dopante na estrutura.

4.3 Espectroscopia óptica UV-Vis

Para obter mais informações a respeito das propriedades eletrônicas (ou eletro-ópticas) do $Zn_{1-x}Cd_xO$ foram feitas as medidas de absorção óptica em temperatura ambiente, apresentadas na Figura 30. Os espectros de absorção obtidos das amostras produzidas por mecano-síntese ($Zn_{1-x}Cd_xO$) apresentaram a energia de absorção excitônica (E_g) em aproximadamente 3,30 eV, estes valores são próximos aos encontrados para o *gap* e a energia de absorção excitônica de acordo com a literatura [9,71]. Nota-se que para o $Zn_{1-x}Cd_xO$ produzido por solvotermal, a energia de absorção excitônica em 3,32 eV (deslocado em até 0,1 eV).

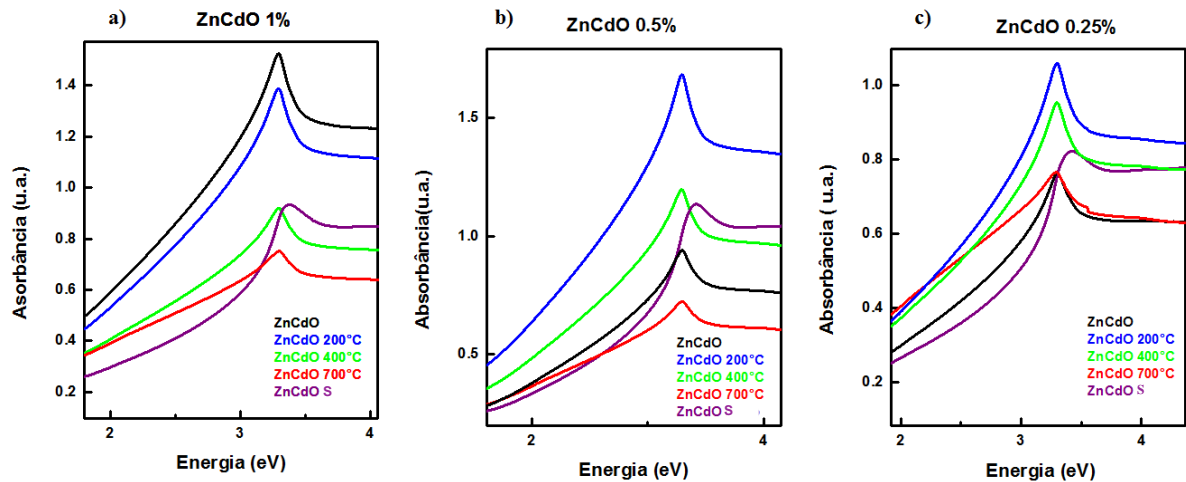


Figura 30 — Medidas experimentais da absorvância pela energia para as amostras $Zn_{1-x}Cd_xO$, a) $x = 0.01$, b) $x = 0.005$ e c) $x = 0.0025$.

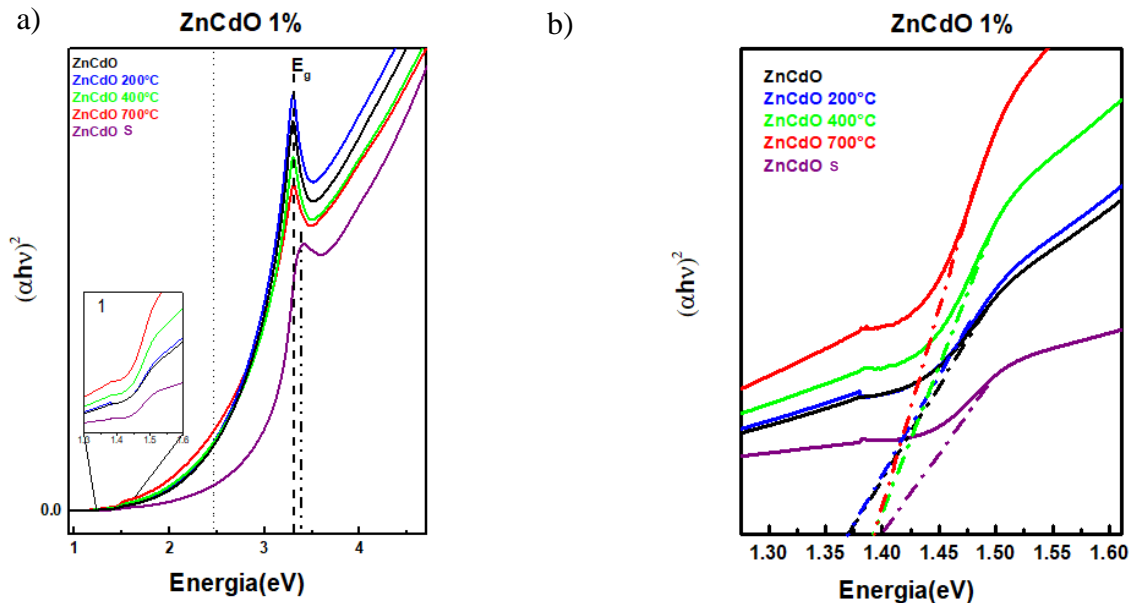


Figura 31 — Representação das regiões de *gap* para as amostras $Zn_{0.99}Cd_{0.01}O$, a) são apresentados os espectros normalizados pelo coeficiente de absorção, e a energia de absorção excitônica do ZnO (E_g) e outra região de *gap* direto (E_{g1}) no aumento 1. Em b) está representada a região 1 do aumento, utilizamos o método de Tauc para essa região.

Utilizamos o método de extrapolação linear proposto por Wood e Tauc [74] e o método da derivada [75] para estimar os valores da energia de absorção excitônica de nosso material. De acordo com a lei de Wood e Tauc, a energia do *gap* está relacionada com a absorvância e com a energia dos fótons por intermédio da Equação 49:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (49)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $(h\nu)$ é o fator energia (h é a constante de Planck, ν é a frequência), A é uma constante (absorbância experimental) e n assume os valores 1/2, 2, 3/2 e 3 para permitido direto, permitido indireto, proibido direto e transições indiretas proibidas, respectivamente. O valor de n indica as transições da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) [74]. Em que o *gap* indireto ocorre quando o máximo da (BV) e o mínimo da (BC) encontram-se em pontos diferentes da Zona de Brillouin e o *gap* direto ocorre quando o máximo da (BV) e o mínimo da (BC) coincidem no mesmo ponto da Zona de Brillouin ($q=0$). O método de Tauc foi aplicado na região 1 (E_{g1}), e para a energia de absorção excitônica (E_g) utilizamos o método da primeira derivada da absorção. Assim, estimamos alguns valores das bandas de *gap* que foram apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 — Valores obtidos para o *gap* direto e a energia de absorção excitônica.

Material	E_{g1} (eV)	E_g (eV)
Zn _{0,99} Cd _{0,01} O solvo	1.40	3.32
Zn _{0,99} Cd _{0,01} O mec	1.37	3.30
Zn _{0,99} Cd _{0,01} O 200°C	1.37	3.30
Zn _{0,99} Cd _{0,01} O 400°C	1.39	3.30
Zn _{0,99} Cd _{0,01} O 700°C	1.39	3.30

Em uma análise inicial encontramos algumas informações a respeito desses valores, por exemplo, a energia de absorção excitônica em aproximadamente 3.30 eV e é próximo a transição da banda de valência para a banda de condução. Quando o ZnO é óxido não-estequiométrico pode haver presença de Zn intersticiais (Zn_i^+ , Zn_i^0), assim o nível energético de Zn_i^+ e Zn_i^0 é menor que a energia da banda de condução (BC), o que representa que transições podem aparecer entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), com energia menor que a transição BV→BC. O mesmo ocorre para transições referentes a vacâncias de oxigênio (V_O^0 , V_O^+), a vacâncias de Zn (V_{Zn}^- , V_{Zn}^{--} , V_{Zn}^+), os valores obtidos para E_g têm sido reportados na literatura como absorção referente à transição BV→BC do ZnO [76]. Desse modo, direcionamos nosso estudo para descobrir se o aparecimento dessas possíveis transições estavam conectadas a inserção de Cd na amostra.

4.4 A definição das amostras para o desenvolvimento do projeto

Após várias avaliações feitas através das medidas Raman com diferentes linhas de excitação para todas as amostras independente de concentração e dopagem, percebemos que a linha de excitação também era uma variável importante para estudar as características do nosso material. Então, para completar nossa investigação julgamos importante descobrir quais os efeitos proporcionados pelo processo de moagem sobre a estrutura da matriz ZnO e se havia a possibilidade de quantificar os efeitos do tempo de moagem na estrutura com as linhas de excitação. Durante o projeto também investigamos o comportamento para amostras com maiores concentrações de dopante através da avaliação estrutural por DRX e espectroscopia Raman, a fim de exemplificar alguns difratogramas de raios X para essas maiores concentrações através da Figura 32 e da Figura 33.

Deste modo, produzimos amostras com porcentagens altas de dopantes (até 50%), e com essa avaliação chegamos aos seguintes resultados: as amostras produzidas por mecânica a partir de 5 % apresentam indícios de segunda fase, provavelmente referente ao hidróxido de cádmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$ - ICSD: 023415). Produzimos as amostras sintetizadas por solvotermal com altas concentrações e notamos que para essas amostras até 5 % a matriz ZnO é mantida, porém pela característica das medidas de DRX e Raman, possivelmente essa concentração é muito próxima ao limite de solubilidade do dopante na matriz e concorda com relatos nas referências [34,57].

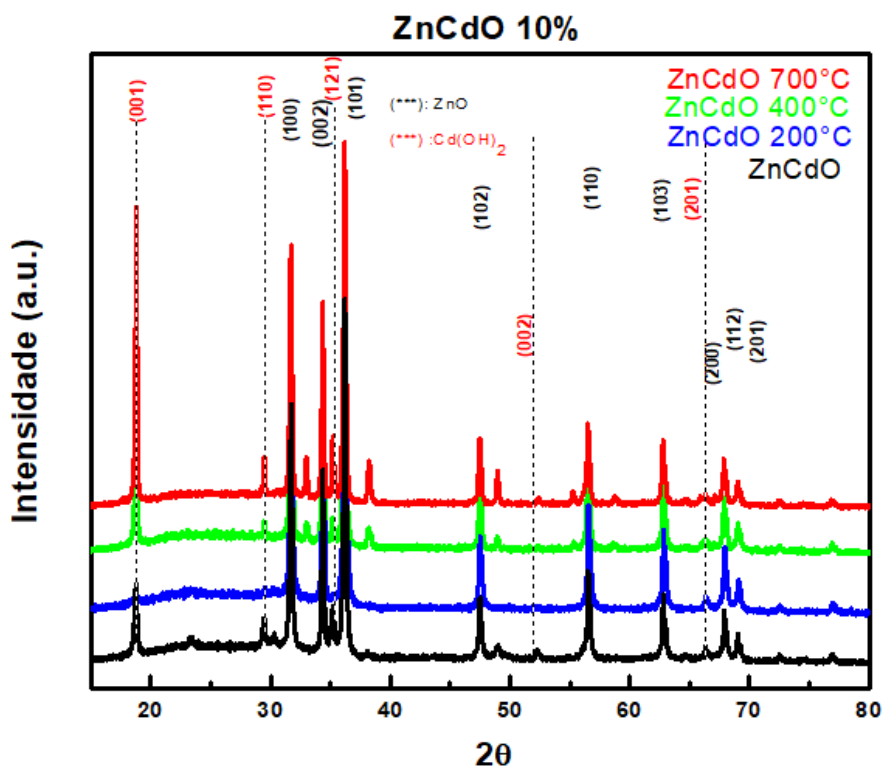


Figura 32 — Difractogramas de raios x para amostras com $x = 10\%$ de Cd na matriz ZnO. A figura mostra $Zn_{0.90}Cd_{0.10}$ O moído por 5 horas (ZnCdO) e as amostras submetidas a tratamento térmico de 200°C, 400°C e 700°C.

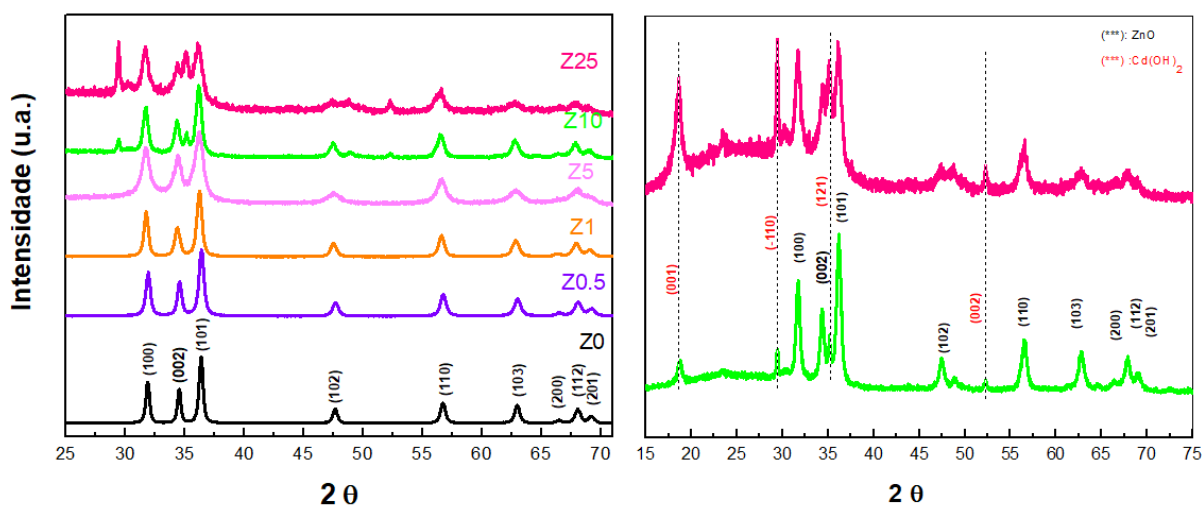


Figura 33 — Difractogramas de raios x para amostras com $x = 0; 0.005; 0.01; 0.05; 0.10$ e 0.25 de Cd na matriz ZnO produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas. As amostras com 10% e 25 % de Cd apresentaram indícios de segunda fase ($Cd(OH)_2$).

A presença de $Cd(OH)_2$ para tais concentrações maiores de dopante nos alertou para a possível formação de hidróxido de zinco $Zn(OH)_2$ também, então para descobrir mais sobre o

material fizemos as análises de termogravimetria para os dois métodos e mostramos um exemplo das medidas na Figura 34. Notamos que há perda de massa principalmente para a temperatura por volta de 240°C. Com esse tipo de análise direcionamos o estudo para as amostras com tratamento térmico superior a 250°C, uma vez que a temperatura de decomposição dos hidróxidos $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tem sido reportada por volta de ~350°C para este tipo de análise [77].

Dessa forma escolhemos entre as amostras dopadas produzidas por mecano-síntese, as com 1 % de dopante com tratamento térmico a 400 °C e 700 °C, também avaliando o efeito entre essas diferentes temperaturas. As análises mostradas previamente apontam que esta proporção não extrapola o limite de solubilidade do dopantes e que a adoção de diferentes dessas temperaturas produzem algum tipo de modificação. Mais adiante será mostrado que, apesar de baixa, a dopagem com esta proporção é suficiente para modular as propriedades ópticas de interesse, mantendo as características estruturais fundamentais da matriz. Para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas, como gostaríamos de manter as possíveis mudanças das propriedades devido a redução do tamanho de partícula por meio da síntese, optamos em avaliar as amostras até 5% de dopante (próxima ao limite de solubilidade de Cd na amostra). Os parâmetros adotados para este trabalho foram derivados de um estudo de uma ampla gama de amostras, e selecionamos os materiais que contemplam a matriz ZnO com as propriedades interessantes do ponto de vista de aplicações.

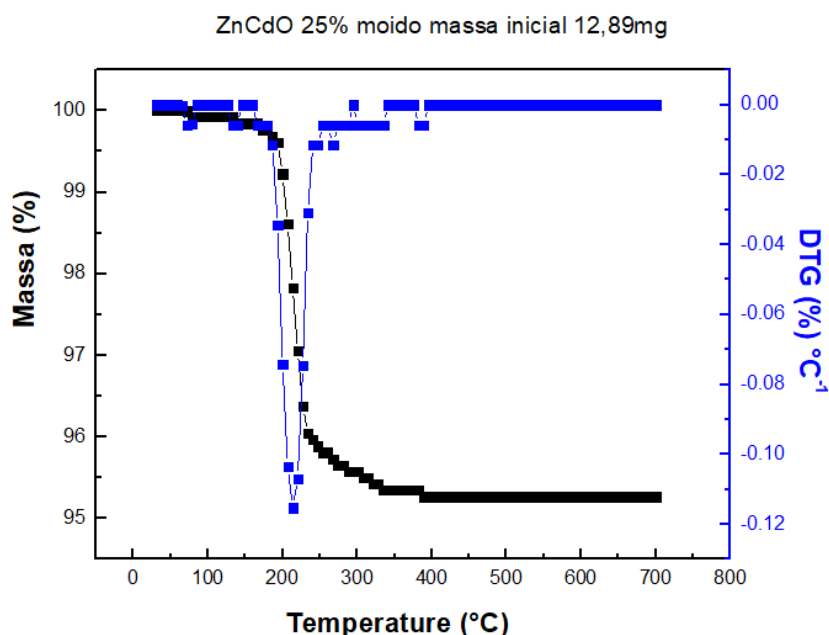


Figura 34 — Medidas TGA e DTG para a amostra $x = 25$ % de Cd produzida por mecano-síntese.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo 5 é destinado a mostrar os principais resultados que foram o foco desta tese. A investigação das propriedades optoeletrônicas no sistema $Zn_{1-x}Cd_xO$ e as relações com as características estruturais e morfológicas alcançadas através dos dois métodos de síntese adotados. Será apresentado de modo que esse capítulo foi subdividido nas seções 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 que estão de acordo com os objetivos listados na seção 1.2. Sendo assim, o início do capítulo mostra os esforços feitos para a elaboração de um método sensível para a investigação de mudanças estruturais em sistemas baseados em ZnO que apresentem ordem cristalina de alcance na escala de dezenas de nanômetros. Para isso, foram utilizados processamentos mecânicos de alta energia, técnicas DRX, espectroscopia de absorção UV-Vis e espectroscopia Raman. Nas seções 5.2 e 5.3 expomos como os mecanismos da engenharia de *gap* no sistema nanométrico $Zn_{1-x}Cd_xO$ utilizando-se das técnicas DRX, MEV, espectroscopia de absorção UV-Vis, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência em função da temperatura. A seção 5.4 foi destinada a mostrar os resultados obtidos pela síntese solvotermal assistido por micro-ondas e apresentar uma breve comparação entre os métodos de síntese, esta parte contempla técnicas como DRX, MEV, espectroscopia de absorção UV-vis e espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência em função da temperatura.

5.1 Uso de espectroscopia Raman na investigação estrutural e eletrônica de sistemas baseados em ZnO em escala nanométrica

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor muito versátil com propriedades físicas interessantes que podem ser exploradas em potenciais aplicações, como sensores de gás, dispositivos emissores de luz (LED), lasers, varistores, revestimentos condutores transparentes para painéis planos, células solares entre outros [78–80]. O óxido de zinco (ZnO) também merece destaque por ser reconhecido por sua utilidade em aplicações biológicas como um material antibacteriano, pois pertence a um grupo de óxidos de metal que são caracterizados por sua capacidade fotocatalítica e foto-oxidante contra produtos químicos e biológicos espécie [80–83].

Os sistemas baseados em ZnO com dimensões típicas na ordem de nanômetros têm atraído muito interesse devido às suas características distintas, que não são disponíveis em

materiais macroscópicos convencionais [54]. Em razão dos efeitos superfície-volume, além da alta porcentagem de átomos nos contornos dos grãos as reações de nanopartículas com outros materiais podem ser mais eficientes [26], além de abrir a possibilidade de controle de densidade de defeitos pontuais, que são determinantes para as propriedades ópticas, especialmente aquelas cujas energias estão na região espectral entre o visível e o infravermelho.

Pequenas modificações dimensionais e estruturais nesses sistemas são, em geral, difíceis de serem identificadas através de técnicas convencionais de caracterização estrutural. Todavia, causam mudanças drásticas nas respostas ópticas, especialmente aquelas associadas às emissões na faixa do espectro visível. Como exemplo, na seção a seguir será mostrada que a utilização de diferentes parâmetros daquele processo de síntese se mostra como um meio eficiente para controle seletivo dos espectros de emissão das nanopartículas baseadas em ZnO. Com isso, pôde-se modular seletivamente as emissões ópticas mantendo a ordem de longo alcance da estrutura cristalina, visando à manutenção das outras propriedades físicas que são dependentes das propriedades estruturais. Como efeito, nenhuma diferença mensurável pode ser notada em seus difratogramas de raios-X. Assim, neste capítulo apresentamos os esforços feitos na busca de um método alternativo que seja sensível a diferenças estruturais em sistemas ZnO com dimensões características em escala nanométrica. Esta é a motivação de se utilizar uma técnica que permita a obtenção de dados experimentais baseados em efeitos físicos também alternativos à difração de raios-X, a saber, o espalhamento Raman.

Para se alcançar amostras com condições estruturais controladas, utilizamos um método de moagem de alta energia em moinho vibratório, partindo de pó precursor de ZnO de alta pureza que prova-se ser uma técnica eficaz para a produção de pós nanocristalinos com possibilidade de obtenção de materiais com propriedades modificadas [54]. Especificamente neste processo adotado, a variável fundamental é o tempo de processamento. Foram então preparadas amostras submetidas a tempos de moagem de 2 dias, 3 dias, 4 dias, 5 dias, 6 dias e 7 dias, nomeadas ZnO 2d, ZnO 3d, ZnO 4d, ZnO 5d, ZnO 6d e ZnO 7d, respectivamente. Como referência, outra amostra foi preparada submetendo-a a 5 horas de moagem e posterior tratamento térmico a 700 °C nomeada ZnO referência (ZnO ref). Estes últimos parâmetros de processamento foram previamente estudados utilizando-se medidas de difratometria de raios-X e de termogravimetria, sendo estabelecidos como as condições que resultam na maior cristalinidade e pureza das partículas de ZnO.

Os padrões de difração de raios X do material, após diferentes tempos de moagem, são mostrados na Figura 35. Os difratogramas de raios X exibem as linhas dos planos de difração do ZnO *wurtzita*, grupo espacial: *P63mc* (JCPDS 36-1451) sem a presença de fase espúria. Na Figura 36 fica evidente que o aumento do tempo de moagem faz com que os picos correspondentes tornem-se mais amplos.

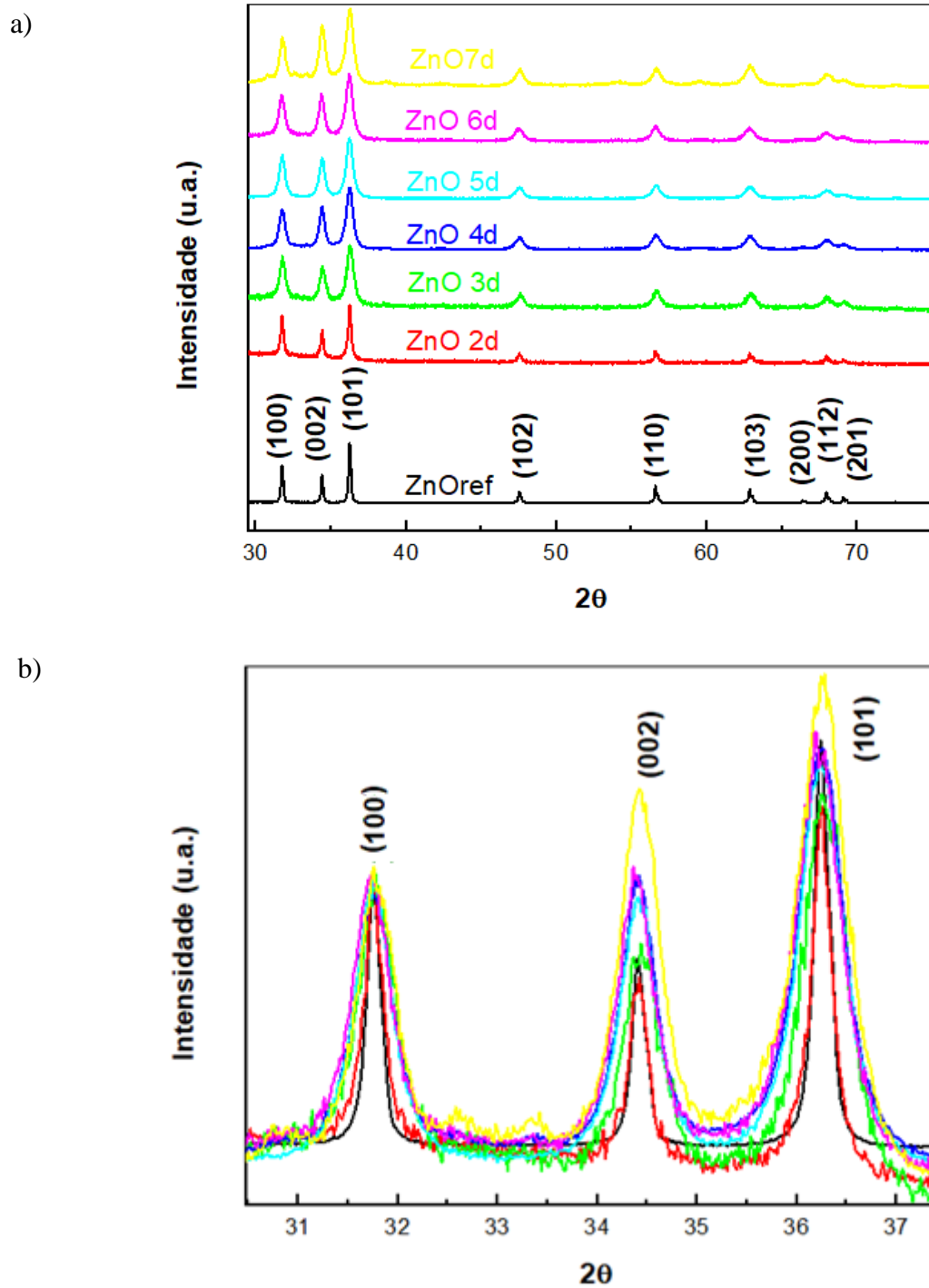
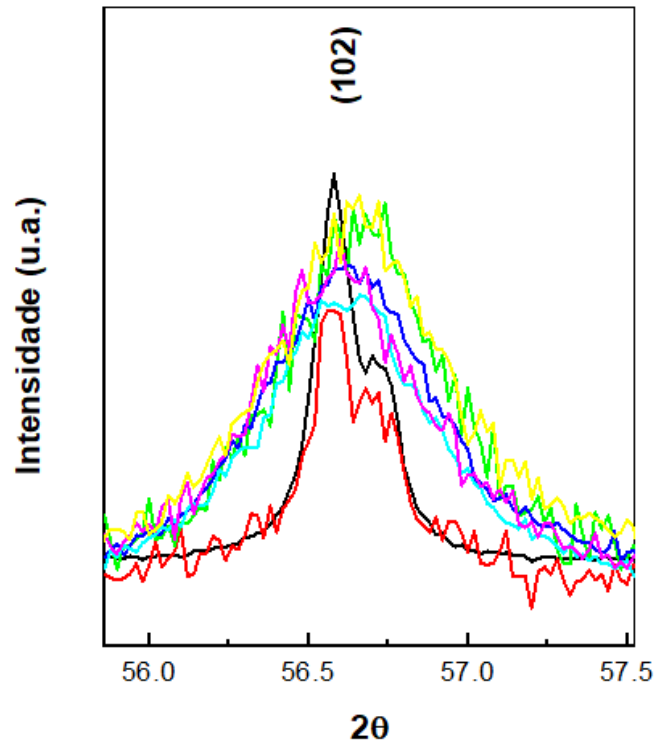


Figura 35 — Difratogramas de raios X para as amostras de ZnO moídos por tempos diferentes. a) Identificação dos picos e b) comparação das intensidades e largura dos picos.

a)



b)

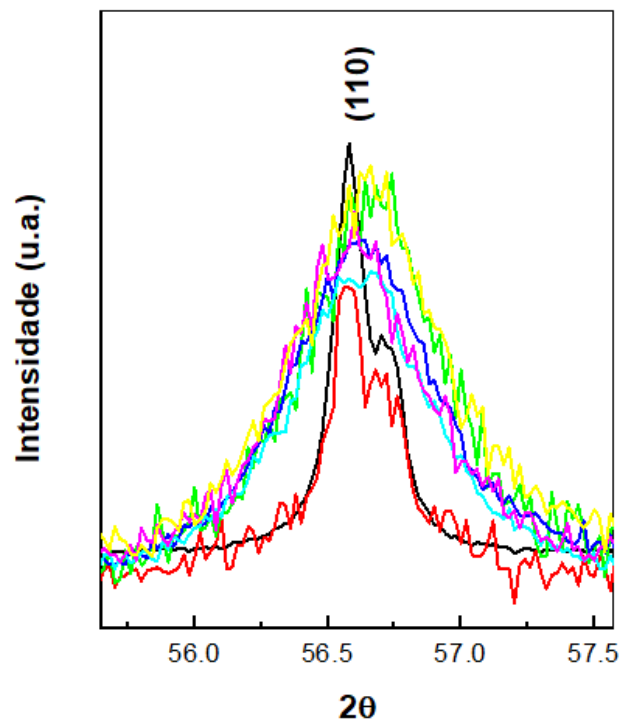


Figura 36 — Difratoformas de raios X para as amostras de ZnO moídas por tempos diferentes para planos cristalográficos diferentes, em a) plano (102) e b) plano (110).

O alargamento e diminuição da intensidade dos picos estão relacionados ao processo de moagem de alta energia que resulta na redução no tamanho da partícula e um aumento de tensão dentro do cristalito [79]. Além disso, neste padrão de difração de raios X, as posições dos picos de difração são deslocadas para ângulos mais altos, o que indica uma ligeira mudança nos parâmetros de rede [84]. O aumento da concentração de defeitos intrínsecos pode ser responsável pelo comportamento acima mencionado. Para avaliar o valor do tamanho de cristalito do ZnO puro, através dos picos (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1), utilizamos a Equação 48 de Scherrer para avaliar o tamanho médio de cristalito.

Os valores encontrados para o tamanho médio de cristalito foram de 66 nm, 41 nm, 25,1 nm, 22,3 nm, 18,3 nm, 17,7 nm e 16 nm respectivamente para as amostras ZnO referência, ZnO 2d, ZnO3d, ZnO 4d, ZnO 5d, ZnO 6d e ZnO 7d. A evolução de D (nm) pelo tempo de moagem é apresentada através da

Figura 37, em que se evidencia que se conseguiu uma significativa diferença no tamanho de cristalito em função do tempo de moagem.

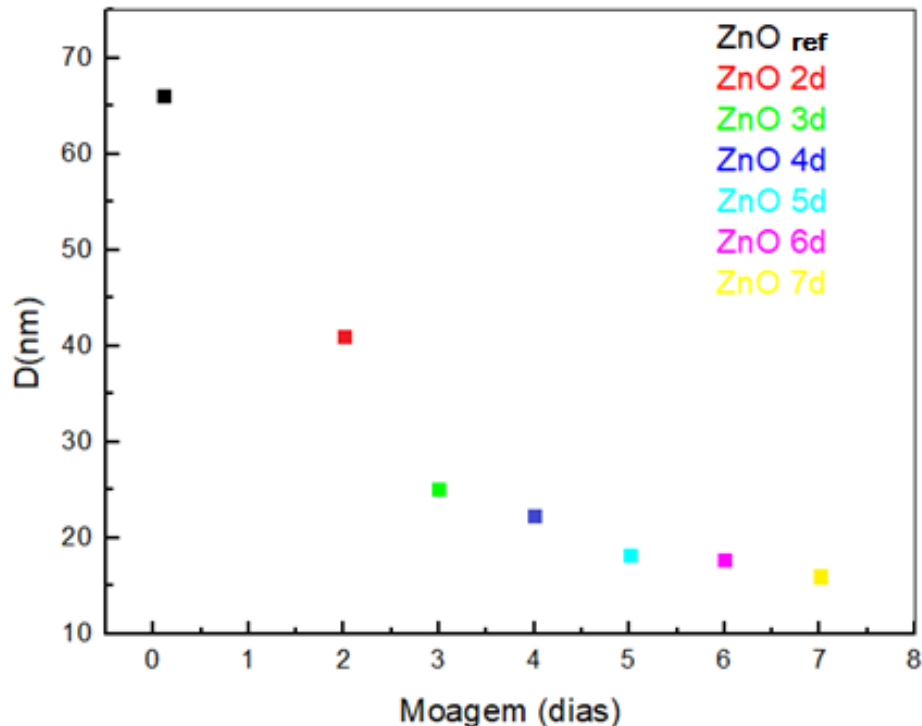


Figura 37 — Tamanho médio de cristalito obtido pelo método de Scherrer em função do tempo de moagem.

Também avaliamos, através da análise de difração raios X, os parâmetros de rede, calculados através do software CellCalc, apresentados na

Tabela 2. Há uma mensurável modificação na constante de rede c de acordo com o tempo de moagem, com variação entre 5,195 Å a 5,210 Å, ou seja, quanto menor a partícula maior o valor de c . Este é mais um indício das modificações estruturais causadas pelo processo de moagem de alta energia.

Tabela 2 — Constantes de rede a , b e c para as nanopartículas de ZnO para os diferentes tempos de moagem.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)
ZnO ref	3.23849	3.23849	5.19490
ZnO 2d	3.24869	3.24869	5.20360
ZnO 3d	3.24593	3.24593	5.20494
ZnO 4d	3.25082	3.25082	5.20498
ZnO 5d	3.24885	3.24885	5.20613
ZnO 6d	3.24858	3.24858	5.20716
ZnO 7d	3.24972	3.24972	5.21020

Os espectros Raman possibilitam indicar se existe relação entre redução do tamanho de partícula e modificações estruturais, para isto, apresentamos as medidas a partir da linha de excitação $\lambda = 457$ nm na Figura 38 com alguns modos identificados na mesma. Em 437 cm^{-1} é visto um pico estreito relacionado ao modo de frequência mais alta com simetria E_2 (E_2^{high}). O pico em 333 cm^{-1} é devido a um espalhamento de segunda ordem com a frequência resultante dada pela diferença de dois fônons E_2 com frequências alta (E_2^{high}) e baixa (E_2^{low}), rotulados $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$. O número de onda dos modos A1 (TO), E1 (TO), A1 (LO) e E1 (LO) são indicados por linhas em 385 , 413 , 570 e 581 cm^{-1} , respectivamente.

O ZnO do tipo *wurtzita* (grupo espacial $P63mc$) possui fônons ópticos no centro da zona de Brillouin pertencem à seguinte representação em que os modos A1 e E1 são ambos Raman e infravermelho ativos, os modos E2 são Raman ativos e os modos B1 são Raman e infravermelho inativos (chamados “modos silenciosos”)[85]. Os modos de fônons E_2 não polares apresenta duas frequências: o modo E_2^{low} (baixa frequência) que está associado à vibração da subrede Zn, enquanto o modo E_2^{high} (alta frequência) está associado à vibração dos átomos de oxigênio [84,86]. Os modos de fônons polares (modos A1 e E1) são divididos em óptico longitudinal (LO) e óptico transversal (TO), esses fônons possuem frequências diferentes devido aos campos elétricos macroscópicos associados aos fônons [87].

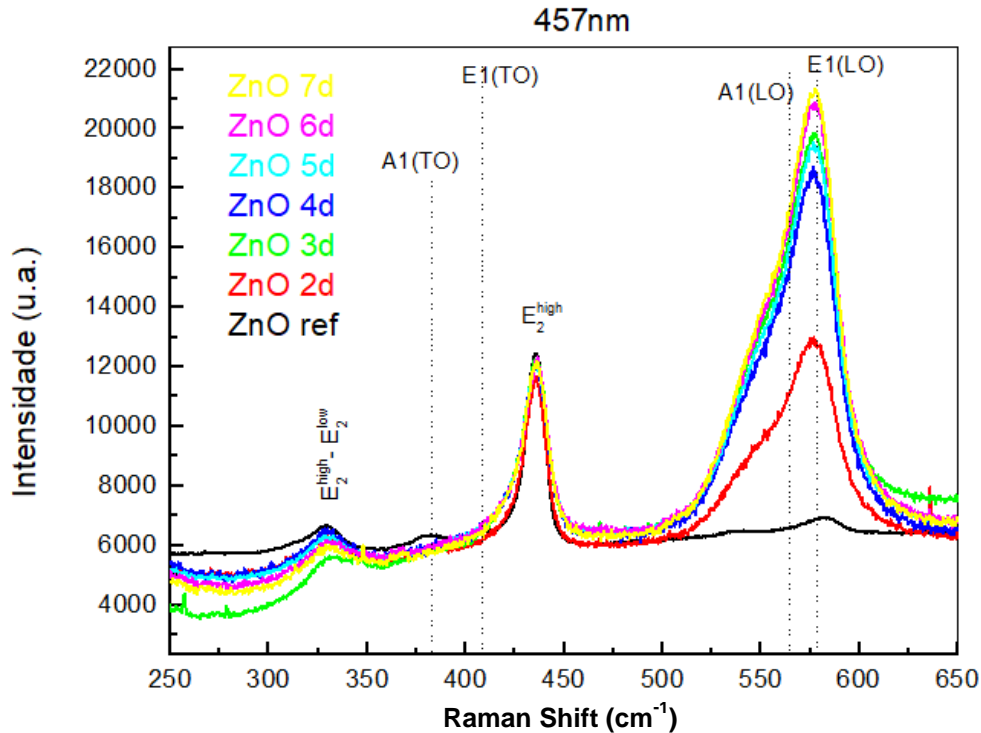


Figura 38 — Espectros Raman para a linha de excitação $\lambda = 457$ nm para as amostras com diferentes tempos de moagem.

Nota-se que uma banda bastante intensa emerge na faixa de $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{TO})$ à medidas em que o tempo de moagem aumenta. As regras de seleção Raman são muito restritivas para esses modos em configuração em que a direção de retroespalhamento, que foi a condição usada nesses experimentos, é paralela aos eixos cristalográficos da estrutura. Em particular, $E_1(\text{LO})$ é proibido em todas as geometrias de retroespalhamento enquanto $A_1(\text{LO})$ é apenas permitido em uma configuração ($z(x, x) - z$) e proibido em todas as outras geometrias [70]. Assim, o aumento da intensidade dessa banda em amostras à medida que o tempo de moagem aumenta pode ser atribuído ao relaxamento nas regras de seleção devido à diminuição significativa da ordem de longo alcance e/ou da desordem estrutural. Adicionalmente, esta banda larga pode conter contribuição do modo B_1 que tem número de onda 566 cm^{-1} no ponto Γ . Devido à simetria da vibração este modo não deve ser acessível por espectroscopia Raman ou espectroscopia de infravermelho, porém pode ser ativado por efeitos de desordem [88].

Na Figura 38 também fica evidente que na medida em que D diminui, a banda formada pelos modos $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{TO})$ tem sua intensidade aumentada, como consequência da diminuição da ordem de longo alcance, confirmando que esses modos são ativados por desordem. Isto sugere que a intensidade relativa desta banda pode ser utilizada no estudo de diferenças estruturais em sistemas baseados em ZnO.

Com intuito de aprofundar essas análises foram medidos espectros Raman desse conjunto de amostra utilizando-se diferentes energias de excitação. A Figura 39 mostra alguns espectros feitos com algumas linhas de excitação. É possível notar que a intensidade da banda de desordem é dependente do comprimento de onda do laser usado como fonte de excitação. A partir desse tipo de medida, pode-se determinar a razão entre as intensidades do pico proeminente da banda de desordem E1 (LO) e o pico mais comumente visto em espectros Raman desses materiais E_2^{high} .

A Figura 40 mostra os valores obtidos para razão $I_{E1(\text{LO})}/I_{E_2^{\text{high}}}$ para cada um dos valores de D utilizando-se quatro lasers diferentes. Nota-se que para a amostra utilizada como referência, que possui maior nível de cristalinidade, a variação da razão $I_{E1(\text{LO})}/I_{E_2^{\text{high}}}$ em relação à energia usada na excitação é bastante pequena. Todavia, a intensidade relativa do pico E1(LO) apresenta uma forte dependência com o comprimento de onda do laser para as amostras com valores de D diminuídos, de forma que para um determinado valores de D a razão $I_{E1(\text{LO})}/I_{E_2^{\text{high}}}$ é aumentada quando o comprimento de onda do laser diminui (energia aumenta). Este efeito é amplificado à medida que D diminui.

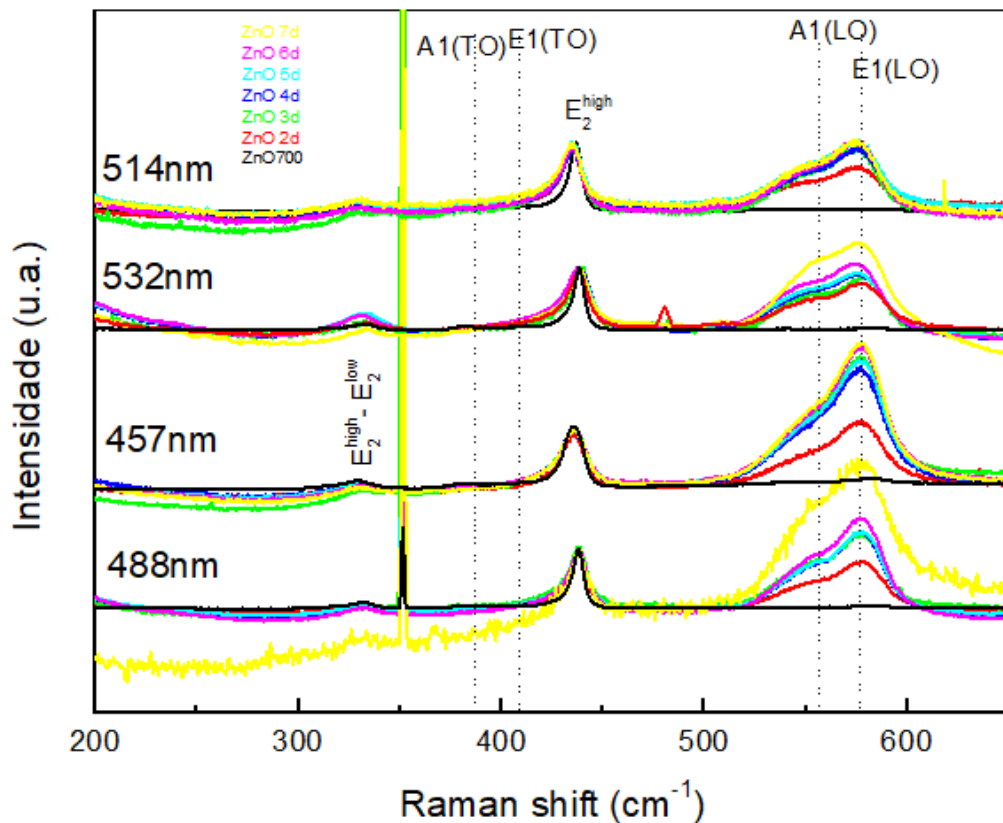


Figura 39 — Espectros Raman com linhas diferentes de excitação para as amostras com diferentes tempos de moagem.

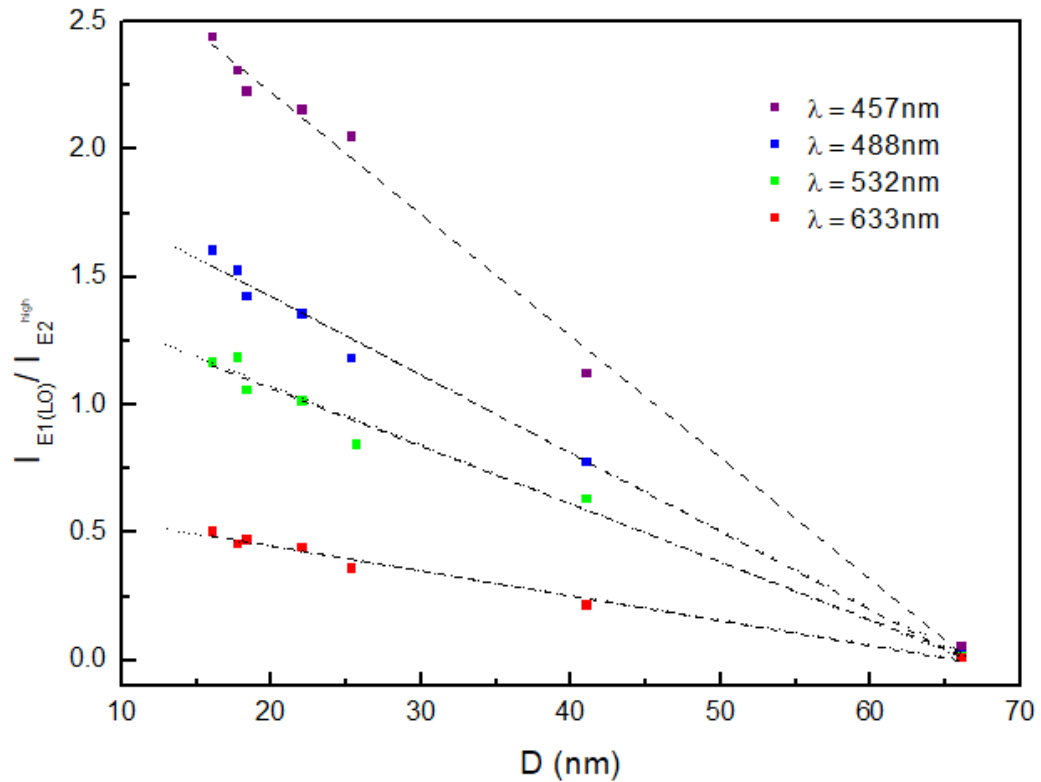


Figura 40 — Relação entre a razão $I_{E1(LO)}/I_{E2}^{high}$ e os diferentes tamanhos de cristalito para as linhas de excitação $\lambda = 457$ nm, $\lambda = 488$ nm, $\lambda = 532$ nm e $\lambda = 633$ nm.

Através dos dados da Figura 43 pôde-se encontrar equações empíricas que relacionam a razão $I_{E1(LO)}/I_{E2}^{high}$ medida e o valor de D, formando um método original para determinar o tamanho do cristalito em sistemas ZnO de dimensões características na ordem de nanômetros utilizando medidas de espectroscopia Raman com lasers que cobrem grande parte do espectro visível, indo de 457 nm até 633 nm. As equações que descrevem este relação para cada um dos lasers são:

Para $\lambda = 457$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -0.0476 D + 3.175 \quad (50)$$

Para $\lambda = 488$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -0.0306 D + 2.036 \quad (51)$$

Para $\lambda = 532$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -0.0227 D + 1.517 \quad (52)$$

Para $\lambda = 633$ nm:

$$I_{E1(LO)} / I_{E2high} = -0.0098 D + 0.6441 \quad (53)$$

A variação da intensidade Raman em espectros medidos com lasers de diferentes comprimentos de onda poderia ser explicada pelo efeito Raman ressonante em que o estado intermediário ao qual elétron é promovido no processo de excitação coincide com um estado eletrônico possível [89]. Este processo na prática é alcançado quando a energia de excitação é sintonizada com a energia de transições eletrônicas possíveis, ou quando modificações físicas do materiais produzem modulações em seus estados eletrônicos e de forma que as energias das novas transições eletrônicas se aproximem da energia dos fótons excitantes. Para investigar modificações nas energias de entre as amostras com diferentes tamanhos de cristalitos, foram feitas medidas de absorção óptica, com as quais se pode determinar a energia de absorção excitônica.

Os espectros de absorção obtidos são mostrados na Figura 41 a). Os picos de absorção são observados em aproximadamente 381, 375, 368, 369, 368, 364, 355 nm para as amostras de referência, ZnO 2d, ZnO 3d, ZnO 4d, ZnO 5d, ZnO 6d e ZnO 7d, respectivamente. Um deslocamento para o azul (*blueshift*) no pico de absorção é observado de 381 a 355 nm, conforme o tamanho reduz de 66 para 16 nm. O deslocamento observado do pico de absorção é um indicativo do aumento da energia de absorção excitônica (E_g) com diminuição de D. Este deslocamento para o azul com a redução de tamanho poderia estar ligado a possíveis efeitos de confinamento quântico nas amostras de ZnO, pois estes cristalitos têm diâmetros na faixa de 16 - 66 nm, porém esses valores são muito maiores do que o diâmetro de Bohr excitônico em ZnO, uma vez que é relatado entre valores de 2 - 6 nm [90–93]. Portanto, a mudança da energia de absorção excitônica é parcialmente contribuída pelo alargamento de banda induzido por deformação.

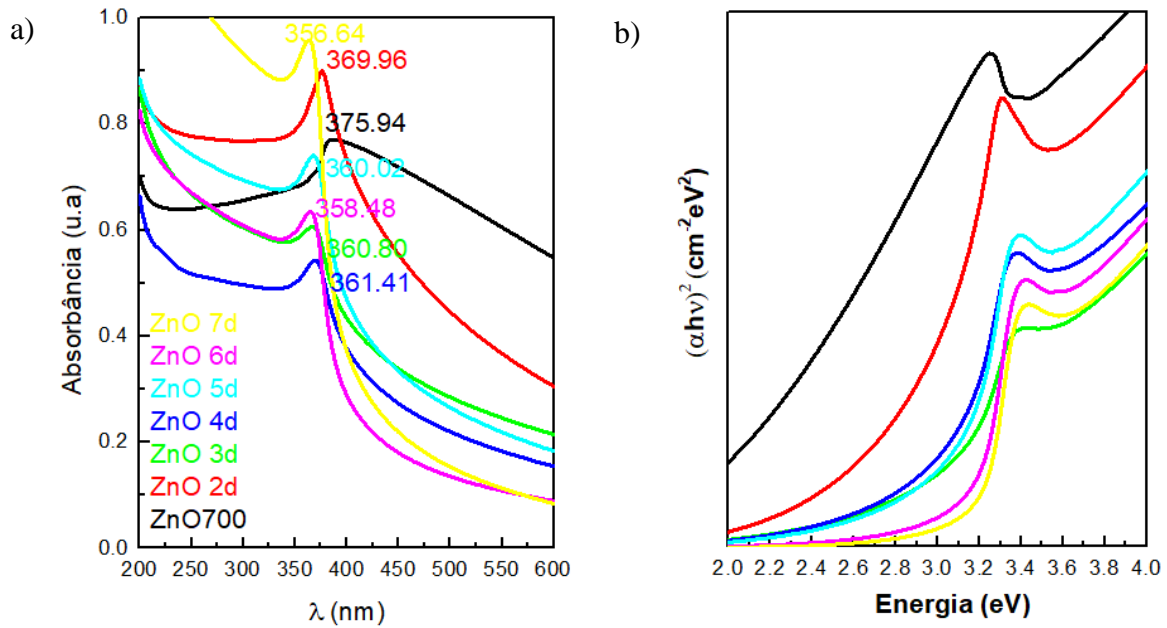


Figura 41 — a) Medidas de absorção para as amostras com diferentes tempos de moagem. b) Espectros normalizados pelo coeficiente de absorção, e o gap do ZnO (E_g).

A análise do espectro de absorção óptica é um dos métodos para compreender a estrutura da banda e, neste caso, para verificar diferenças induzidas nas energias de bandas. Para o estudo de nossas amostras, utilizamos uma maneira mais comum de obter a energia de absorção excitônica (E_g) do espectro de absorbância que é obter a derivada primeira da absorbância em relação à energia do fóton incidente e encontrar o máximo da derivada se aproximando pelo lado de energia mais baixa [75]. Representamos esses valores na Figura 41 b) e na Tabela 3.

Tabela 3 — Valores obtidos pelo método da primeira derivada para a energia de absorção excitônica de cada amostra.

Amostra	E_g (eV)
ZnO referência	3.304
ZnO 2d	3.357
ZnO 3d	3.442
ZnO 4d	3.437
ZnO 5d	3.450
ZnO 6d	3.465
ZnO 7d	3.483

Com os valores da Tabela 2, pôde-se fazer o gráfico apresentado na Figura 42 em que fica evidente o aumento da energia de absorção excitônica (E_g) à medida que D diminui, descrevendo uma relação que pode ser aproximada para um função de ordem 2.

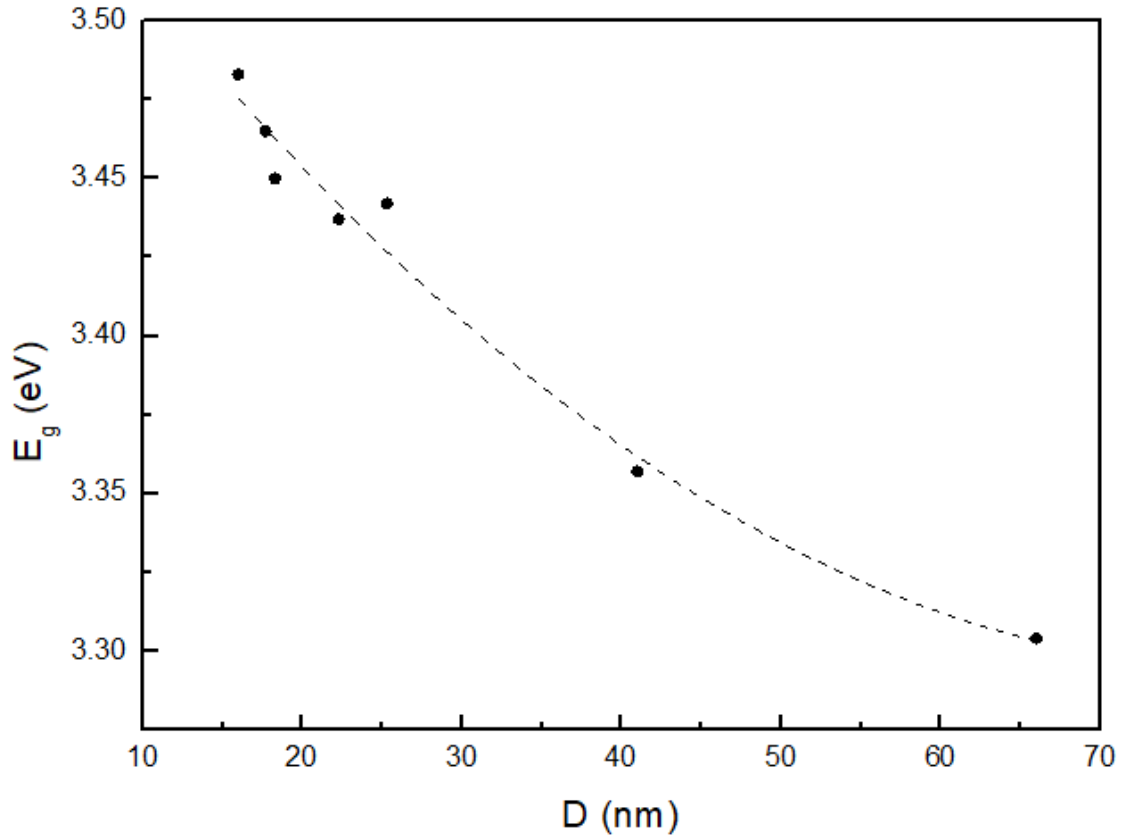


Figura 42 — Relação entre o tamanho de cristalito D e a energia de absorção excitônica.

Com as energias de absorção excitônica calculadas e considerando que a variação de tamanho de cristalito se manifesta no espectro Raman pela modulação da intensidade da banda associada à desordem, pode-se relacionar a razão $I_{E1(LO)}/I_{E2}^{high}$ com o valor de E_g , conforme mostrado no gráfico da Figura 43.

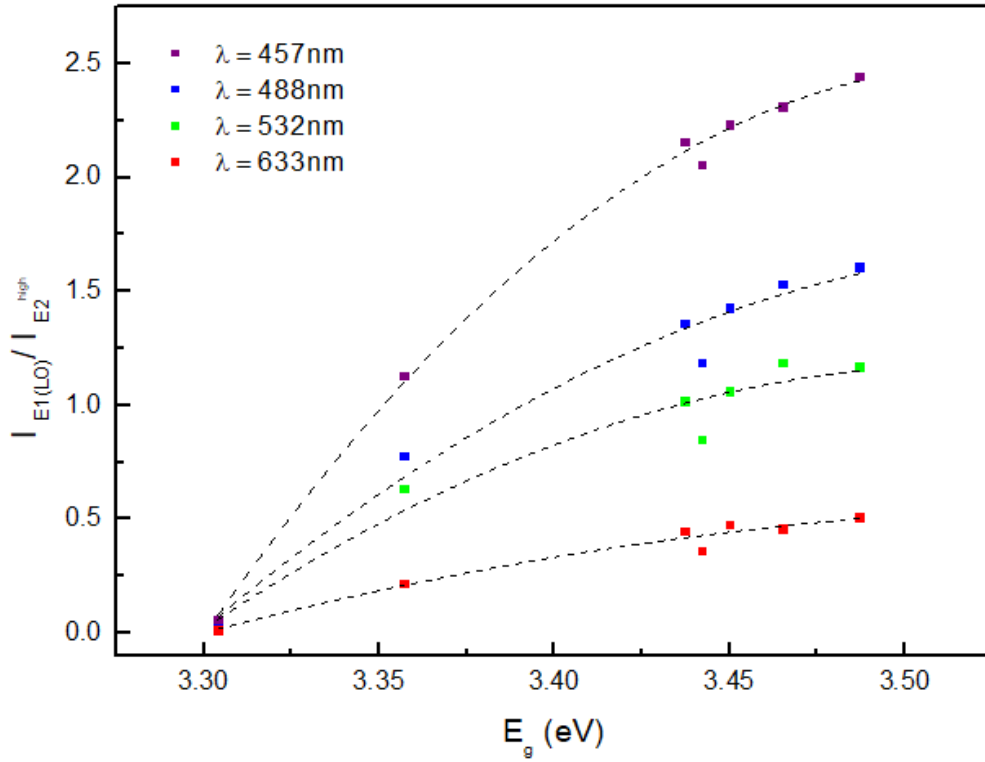


Figura 43 — Relação entre a razão das intensidade dos picos $I_{E1(LO)}/I_{E2}^{high}$ e a energia de absorção excitônica E_g .

Na Figura 43 nota-se que a relação entre $I_{E1(LO)}/I_{E2}^{high}$ e E_g apresenta um comportamento diferente para cada comprimento de onda do laser usado como excitação, o que seria esperado uma vez que na Figura 40 verificamos que a razão $I_{E1(LO)}/I_{E2}^{high}$ é dependente do comprimento de onda do laser. Cada um dos comportamentos pode ser escrito independentemente através das respectivas funções:

Para $\lambda = 457$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -613.88 + 349.73 E_g - 49.61 E_g^2 \quad (54)$$

para $\lambda = 488$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -322.48 + 182.31 E_g - 25.63 E_g^2 \quad (55)$$

para $\lambda = 532$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -287.65 + 163.92 E_g - 23.26 E_g^2 \quad (56)$$

para $\lambda = 633$ nm:

$$I_{E1(LO)}/I_{E2high} = -92.97 + 52.31 E_g - 7.31 E_g^2 \quad (57)$$

As quais oferecem um método alternativo para estimar a energia de absorção excitônica nesses sistemas, apresentando como uma das vantagens a possibilidade de se utilizar lasers de radiação visível para isso.

Assim, a combinação dos dois conjuntos de análises, um referente às equações (50), (51), (52) e (53) e o outro referente às equações (54), (55), (56) e (57) mostra apenas a obtenção de um espectro Raman de sistemas baseados em ZnO com dimensões típicas em escala nanométrica, forma uma ferramenta viável para o estudo de suas características estruturais e eletrônicas, respectivamente.

Em relação à explicação para a dependência da intensidade da banda de desordem com o comprimento de onda do laser, as modificações de *gap* / energia de absorção excitônica induzidas pela diminuição do tamanho de cristalito mostrado na Figura 42, em princípio, não seria suficiente para explicar o aumento da intensidade dos picos A1(LO) e E1(LO) através de um processo de ressonância Raman convencional, pois esperar-se-ia que uma modulação das energias das transições eletrônicas que favorecessem a ressonância Raman resultasse em um aumento da intensidade de todos os elementos espectrais e não apenas dos picos A1(LO) e E1(LO). Adicionalmente, os dados que são apresentados na Figura 42 mostram que à medida que o valor de D diminui, a energia de absorção excitônica aumenta, o que tenderia a levar a energia dos estados eletrônicos de ressonância cada vez mais longe das energias que podem alcançar pelos elétrons excitados com os fótons visíveis utilizados nos experimentos. Como resultado, esperar-se-ia que à medida que D diminui o processo de espalhamento como se fosse colocado cada vez mais distante da ressonância, levando a uma diminuição da intensidade dos picos Raman.

Do ponto de vista de modificações eletrônicas que poderiam ser relacionadas aos efeitos observados, é importante lembrar que modificações estruturais em ZnO levam a inserção de níveis de energia no interior do *gap* referentes à presença de defeitos pontuais. As transições que envolvem esses níveis possuem energia na região espectral visível. Esses ramos de energia apresentam dispersões que se estendem por toda a Zona de Brillouin e não apenas no ponto Γ , onde as transições ópticas por regra geral ocorrem [94]. Uma vez que os picos A1(LO) e E1(LO) são ativados pela quebra na regra de seleção do momento, o processo de espalhamento que dá origem a essas intensidades espectrais envolve fônons fora do centro da Zona de Brillouin. Assim, para que haja conservação de momento, qualquer processo de ressonância deve envolver também estados eletrônicos que estejam fora do ponto Γ .

Acreditamos que a dependência da intensidade da banda de desordem com o comprimento de onda do laser está associada a um processo de ressonância que envolva seletivamente fônons com $q > 0$, como é o caso de A1(LO) e E1(LO), e, por consequência, que envolva estados eletrônicos cuja diferença de energia neste ponto fora do centro Zona de Brillouin se aproxime da energia da radiação visível usada na excitação. De modo que a diferença de energia entre ramos dos estados eletrônicos associados a defeitos corresponde à radiação visível ao longo toda Zona de Brillouin, esses devem ser os estados eletrônicos envolvidos nessa ressonância. Como a densidade de estados eletrônicos dos níveis de defeitos deve aumentar com o aumento da desordem, o processo de espalhamento envolvendo os portadores desses níveis será mais eficiente à medida que a desordem aumenta, levando a um aumento na intensidade dos picos A1(LO) e E1(LO).

Por outro lado, o processo de espalhamento que envolva fônons predominantemente com $q = 0$, como é o caso de E_2^{high} , deve ser ressonante apenas quando a energia de excitação se aproximar da energia do *gap* no ponto Γ , o que explica o fato de E_2^{high} estar fora da ressonância. Considerando que A1(LO) e E1(LO) não são geralmente vistos com intensidade significativa cristais *bulk* de ZnO em que a regra de seleção para conservação do momento é seguida, o tratamento aqui apresentado torna-se preciso apenas para valores de D na escala nanométrica. De fato, verifica-se que para valores de D maiores que 60 nm a intensidade relativa da banda formada por A1(LO) e E1(LO) é muito baixa, fazendo com que a razão $I_{E1(LO)} / I_{E2^{\text{high}}}$ tenha um valor muito pequeno para que seja determinada com boa precisão.

Para além de se mostrar como uma ferramenta original e altamente sensível, no capítulo seguinte será mostrado que essas análises Raman são eficientes para identificar modificações estruturais de sistemas baseados em ZnO em que técnicas convencionais de caracterização como a difratometria de raios X não é sensível para revelar diferenças com esse grau de informação estrutural.

5.2 Efeitos da inserção de cádmio na fotoluminescência do ZnO

O ZnO é um material de destaque devido às várias aplicações que aproveitam suas propriedades químicas e físicas. O ZnO que é um semicondutor de *gap* largo e visando as aplicações que exploram as características físicas, nota-se que há um esforço em dominar a síntese principalmente em nanoescala [82], pois esse material semicondutor que tem sido explorado para montar dispositivos funcionais, tais como lasers, fotodetectores, emissores de

campo, dispositivos ópticos acústicos e de comprimento de onda curto, sensores de gás, transdutores e atuadores piezoelétricos, células solares, entre outros [95–97].

Dentre as propriedades físicas do ZnO, destaca-se a fotoluminescência muito eficiente e a energia de ligação de éxciton muito alta (60 meV) em comparação com outros semicondutores [98], o que permite uma boa estabilidade do processo eletro-óptico mesmo em temperaturas bem acima da temperatura ambiente.

Visando, principalmente, entender e controlar as propriedades ópticas, optamos em sintetizar o material por um processo de síntese que dominamos ao longo do trabalho, que é a mecano-síntese e mais do que isso: tentar controlar as propriedades ópticas através duas vias muito utilizados na síntese de materiais semicondutores; o primeiro é baseado na inserção de defeitos na estrutura da matriz através da adição de um outro material, ou seja, a dopagem [43,99,100] e o segundo o tratamento térmico como forma do controle de defeitos na estrutura [67,101].

Para fazer esse estudo preparamos amostras puras e dopadas 1% com cádmio ambas moídas por 5 horas e tratadas termicamente a 400 °C e 700 °C, nomeadas ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZnCdO 700 °C, e referenciada como “ZnO” para amostras puras e “ZnCdO” para as amostras dopadas. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman com a linha 457 nm e espectroscopia de fotoluminescência em função das temperaturas com a linha de 488 nm em um ciclo fechado de hélio criostato.

5.2.1 Caracterizações preliminares

Os difratogramas de raios-X para as amostras puras e dopadas com 1% de Cd, são apresentados na Figura 44. Notamos que os padrões das amostras puras e dopadas à base de ZnO apresentam os picos referentes aos planos de difração do ZnO *wurtzita* pertencente ao grupo espacial *P63mc* (JCPDS n°36-1451). Não há presença de fases espúrias ou compostos adicionais.

Como mudanças nos picos de difração são convencionalmente consideradas como evidências de incorporações de elementos de metal de transição na rede ZnO, por esse motivo analisamos a Figura 45, a qual mostra os detalhes da evolução dos picos de DRX para os

picos (002) e (102), notamos que as amostras puras ficam com o centro deslocado para a maiores ângulos e as amostras dopadas com os centros mais deslocados para menores ângulos. O esperado é que os picos para as amostras dopadas mudem para ângulos mais baixos, refletindo o aumento no comprimento do eixo *c* devido ao fato dos íons de cádmio (Cd^{2+}) possuir maior raio (0.97 Å) em comparação com aos íons de zinco (Zn^{2+}) (0.74 Å) [102].

Quando fazemos a comparação dos difratogramas de raios-X entre amostras puras e dopadas com a mesma temperatura, notamos que entre ZnO e ZnCdO tratadas a 400 °C, o pico (0 0 2) muda de 36.31 ° para 36.20 °; enquanto para ZnO e ZnCdO tratados a 700 °C, o pico (0 0 2) muda de 34.52 ° para 34.40 °, seguindo a tendência esperada. O mesmo comportamento é verificado para os picos identificados na Figura 44, ou seja, as amostras dopadas sofrem pequenos deslocamentos para menores ângulos em relação às amostras puras.

Se compararmos o fator do tratamento térmico, ou seja, comparar as amostras tratadas termicamente a 400 °C com as à 700 °C, notamos que o mesmo comportamento ocorre, ou seja as amostras à 400 °C ficam deslocadas para menores ângulos e apresentam variações no mesmo intervalo 0.1 °. No entanto, do ponto de vista quantitativo, essa diferença corresponderia a um aumento no parâmetro de rede da ordem de 10^{-3} Å e considerando incertezas sistemáticas de experimento, esta pequena diferença não suportaria evidências de modificações estruturais. Por outro lado, a similaridade das posições e larguras dos picos em todos os difratogramas de raios X evidencia que as características cristalográficas de longo alcance não são afetadas, seja pela inserção do Cd, seja pelas duas temperaturas adotadas.

Esse resultado é um indicativo positivo no processo de síntese adotado, pois todas as propriedades físicas que podem depender das condições estruturais são preservadas. Existem muitos trabalhos na literatura sobre incorporação de metais em ZnO, porém utilizam altas proporções ou métodos de síntese que comprometem a estrutura, o que poderia acarretar na mudança das vantagens do material apontadas no início desta seção.

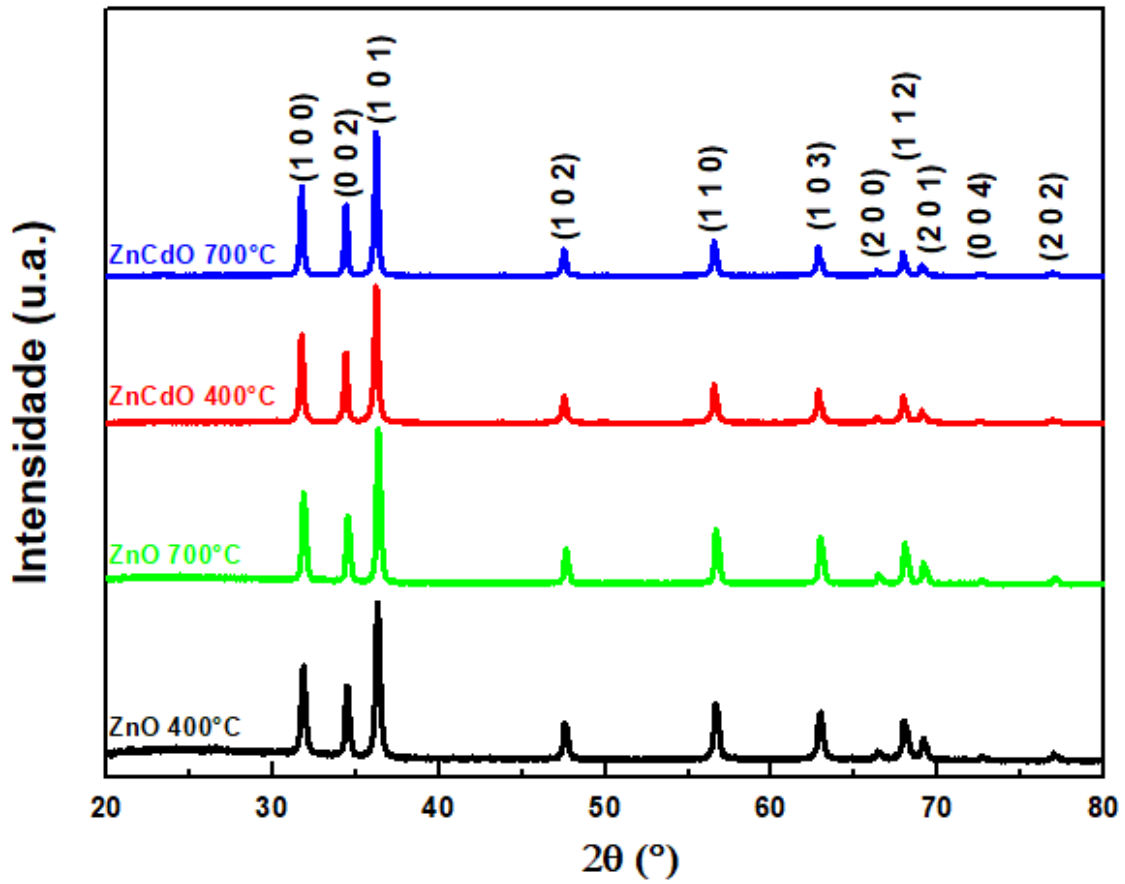


Figura 44 — Difratogramas de raios X para as amostras: ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZnCdO 700 °C.

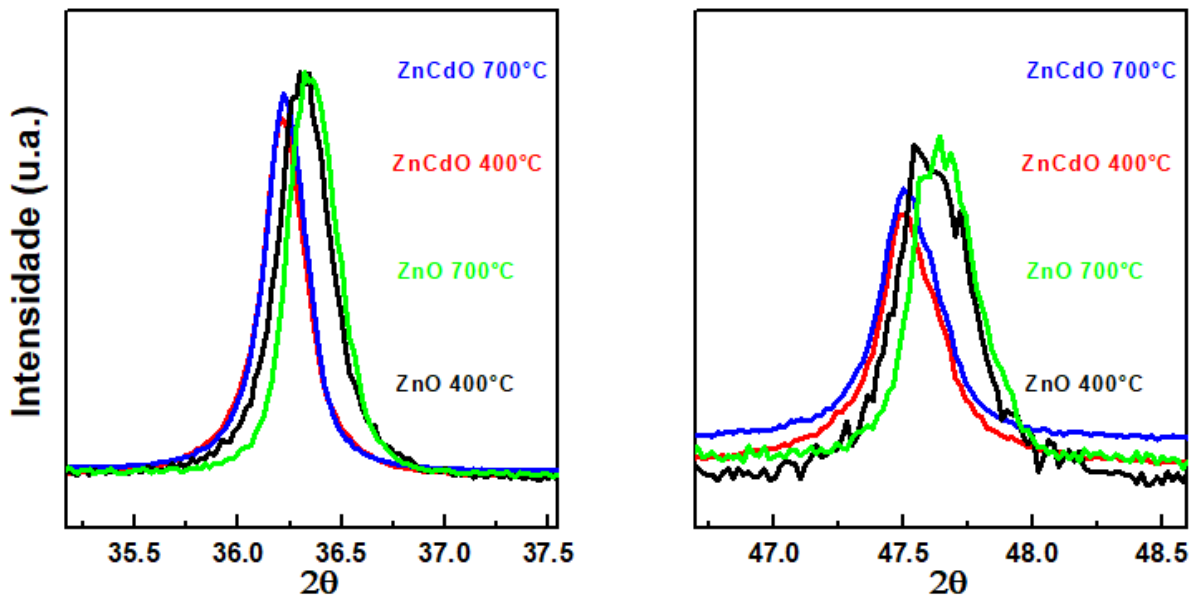


Figura 45 — Detalhes da evolução dos picos dos difratogramas de raios X em duas regiões diferentes para as amostras ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZnCdO 700 °C.

Em busca de alguma variação mensurável da estrutura que possa estar associada à incorporação de Cd e possa ajudar a compreender possíveis mudanças de efeitos

fotoluminescentes realizamos a medidas de espectroscopia Raman. Os espectros Raman são mostrados na Figura 46. Os picos característicos da estrutura *wurtzita* de ZnO pertencente ao grupo espacial C_{4v} ($P63mc$) são relativamente bem conhecidos na literatura e foram representados abaixo.

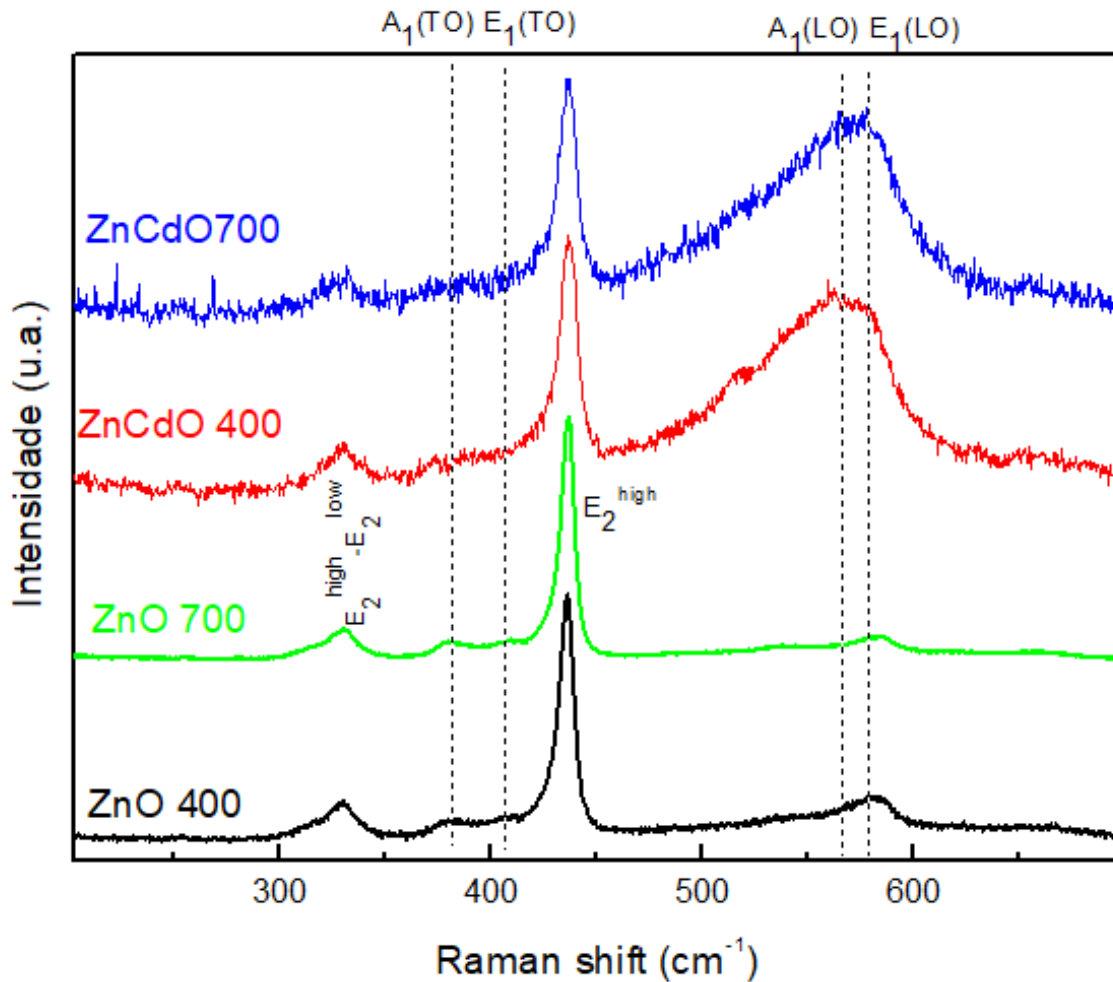


Figura 46 — Espectros Raman das amostras de ZnO puras e dopadas com Cd. Os espectros foram normalizados em relação às intensidades de E_2^{high} .

Identificamos na Figura 46 os principais modos de vibração associados ao ZnO. O modo de vibração em 437 cm^{-1} é visto um pico estreito relacionado a um modo vibracional com simetria E_2 . Como a curva de dispersão de fônons possui dois ramos de simetria E_2 que são acessíveis por experimentos Raman, sendo um de mais baixa (low) e outro de mais alta (high) energia, este pico é rotulado como E_2^{high} .

A Figura 47 mostra o diagrama de dispersão de fônons para o ZnO e em que modos vibracionais E_2^{high} e E_2^{low} estão identificados na mesma no ponto Γ da zona de Brillouin. O

modo de vibração em 333 cm^{-1} está associado a um espalhamento de segunda ordem com a frequência resultante dada pela diferença de dois fônons E_2 , tanto com alta frequência (E_2^{high}) quanto por baixa frequência (E_2^{low}), rotulado $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ [70].

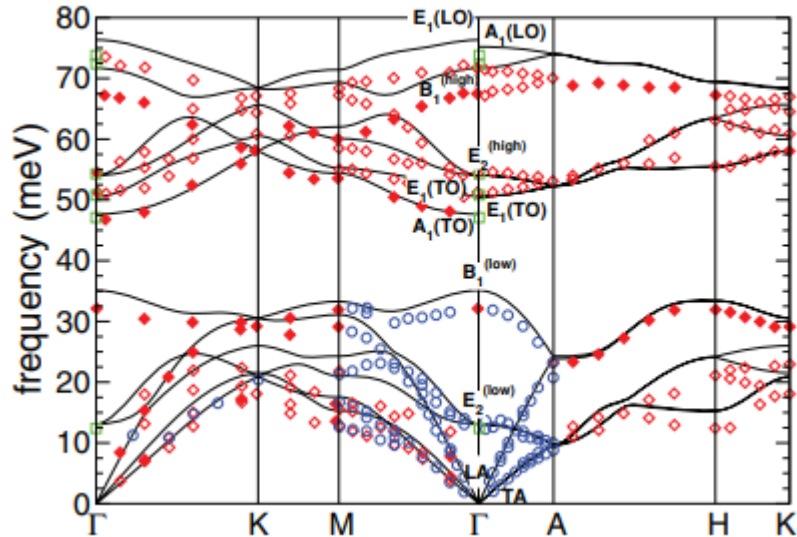


Figura 47 — Diagrama de dispersão de fônons do ZnO utilizado como referência [88] para adequação do modelo de ajuste proposto neste trabalho. Fonte: Figura retirada da referência [103].

O número de onda dos modos vibracionais $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ são indicados por linhas pontilhadas em 385 , 413 , 570 e 581 cm^{-1} , respectivamente. Nota-se que as amostras ZnCdO apresentam uma banda muito intensa que emerge na faixa de $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$. Esta diferenciação entre os espectros das amostras com Cd e ZnO puro chama a atenção, uma vez que as regras de seleção Raman são bastante restritivas para esses modos. Em particular, $E_1(\text{LO})$ é proibido em todas as geometrias para direções de retroespalhamento paralelas aos eixos cristalográficos e o modo $A_1(\text{LO})$ só é permitido na configuração $(z(x, x) - z)$ e proibido em todas as outras geometrias [70].

Assim, a intensidade muito maior dessa banda composta por $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ nas amostras com cádmio pode ser atribuída ao relaxamento nas regras de seleção devido ao aumento da desordem estrutural. Adicionalmente, esta banda larga pode conter contribuição do modo B_1 com número de onda 566 cm^{-1} no ponto Γ da zona de Brillouin, o qual não é

acessível por espectroscopia Raman/IR devido à sua simetria, mas pode ser ativada por efeitos de desordem [88].

A Figura 48 mostra a comparação entre os picos E_2^{high} das amostras ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C, observamos que há o alargamento para a amostra dopada, o que está relacionado com a maior densidades de defeitos na estrutura. Uma vez que na presença de defeitos pontuais, os fônons tendem a se tornar localizados. A diminuição na incerteza das localizações dos fônons corresponde a um aumento na incerteza do momento, assim há um relaxamento na regra de seleção para a conservação do momento, permitindo que os fônons fora do centro da ZB, ou seja, com vetor de onda maior que zero ($q > 0$), participem do espalhamento inelástico da luz. A forma da linha resultante dependerá das relações de dispersão dos fônons. Um ramo com dispersão negativa a partir do ponto Γ no centro da Zona de Brillouin resultará em um alargamento da linha para menor número de onda, assim como um ramo com dispersão positiva do ponto Γ no centro da Zona de Brillouin resultará em assimetria para um maior número de onda [104].

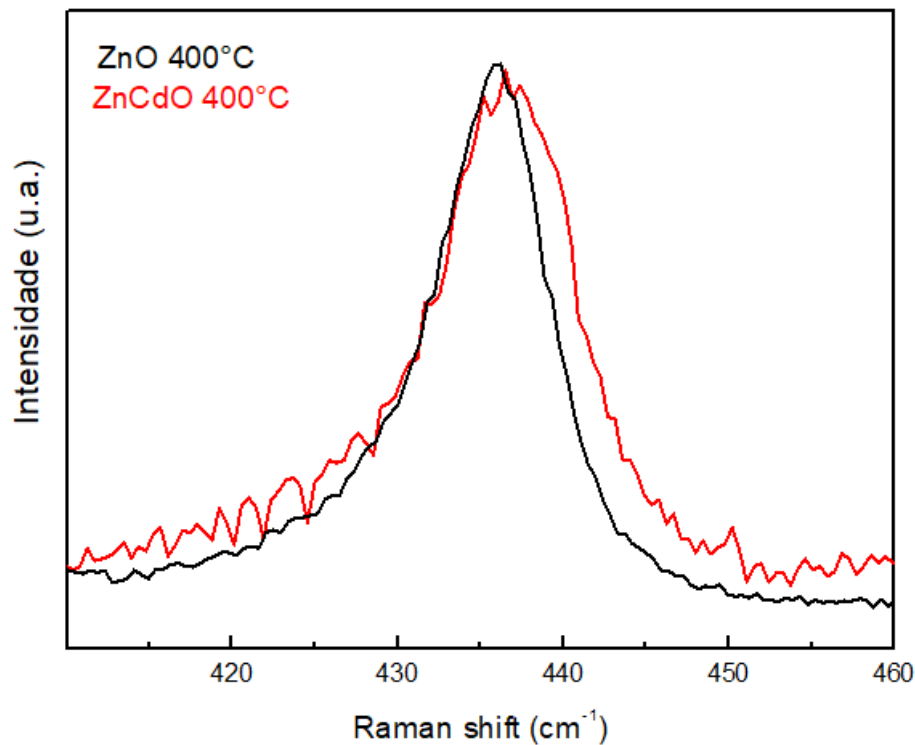


Figura 48 — Intervalo detalhado de E_2^{high} de ZnO 400 °C e ZnCdO (preto) tratados a 400 °C.

Além disso, quanto mais localizados os fônons, maior a largura da linha. Os fônons E_2^{high} , particularmente, apresentam dispersões negativas e positivas a partir do ponto Γ . Dependendo da direção do ponto de simetria, a dispersão é negativa na direção $\Gamma - A$ e positiva na direção $\Gamma - M$ [88]. Assim, considerando as contribuições dos fônons pertencentes a ramos tanto com dispersões negativas quanto positivas, esperamos que a localização dos fônons cause alargamento da linha tanto para baixo quanto para números de onda mais altos.

A Figura 48 mostra que há o alargamento do pico E_2^{high} de ZnCdO em relação ao ZnO em ambos os lados. Além do alargamento causado pela localização dos fônons, é importante considerar que o formato do lado esquerdo do E_2^{high} também pode ser afetado por outros efeitos. O que acontece é que os picos E_2^{high} assimétricos alargados na direção de menores números de onda são encontrados mesmo em monocristais de ZnO com alta cristalinidade, nos quais nenhuma localização significativa de fônons é esperada [105]. Neste caso, a forma assimétrica é explicada através do modelo de decaimento anarmônico (interação fônons-fônons anarmônico) [70], uma vez que o decaimento pode resultar em picos fortemente distorcidos quando a interação ressonante com uma banda de combinações de segunda ordem ocorre (ressonância de Fermi).

Outro fato importante é a proximidade entre E_2^{high} com a $E_1(\text{TO})$, sendo $E_1(\text{TO})$ proibido na maioria das geometrias em retro espalhamento, sua intensidade depende do nível de desordem e não pode ser previsível, prejudicando uma análise quantitativa da forma da linha no lado esquerdo de E_2^{high} . Desse modo, acreditamos que uma análise quantitativa mais precisa da localização do fônon deva ser feita principalmente com base no alargamento do lado direito do pico E_2^{high} .

Para calcular a forma da linha neste intervalo, assumimos que a intensidade Raman total surge de uma soma de duas intensidades individuais igualmente ponderadas: um pico assimétrico que se amplia em direção ao menor número de onda e outro pico assimétrico que se amplia em direção a maiores números de onda. A intensidade Raman deste último foi calculada usando o modelo de localização de fônons por meio da Equação 58 [106]:

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(\frac{-q^2 L_{ph}^2}{4}\right) \frac{dq^3}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (58)$$

em que q é o vetor de onda de fônon, γ é a largura de linha natural, $\omega(q)$ é a relação de dispersão para E_2^{high} ao longo da direção $\Gamma - M$; L_{ph} é o comprimento da localização do fônon.

Através do ajuste de L_{ph} podemos simular a intensidade Raman teórica e ajustá-la aos dados experimentais e então determinar o comprimento de localização dos fônons. Para isso, foi utilizada a relação de dispersão para E_2^{high} ao longo da direção $\Gamma - M$, mostrada na Figura 47 obtida da referência [88].

Um exemplo do procedimento de ajuste é mostrado na Figura 49 que exhibe os dados experimentais (círculos abertos) da amostra dopada (ZnCdO) e o espectro teórico (linha sólida) resultante da soma de dois componentes espectrais igualmente ponderados. Os valores obtidos com este método para a localização de fônons são 14.6 nm e 10.7 nm, para ZnO e ZnCdO tratados a 400 ° C, e 15.0 nm e 10.8 nm para ZnO e ZnCdO tratados a 700 ° C, respectivamente. Os menores valores de L_{ph} das amostras de ZnCdO em comparação com o ZnO puro refletem uma localização dos fônons significativamente mais forte nas amostras com Cd, indicando um aumento do nível de desordem estrutural nessas amostras.

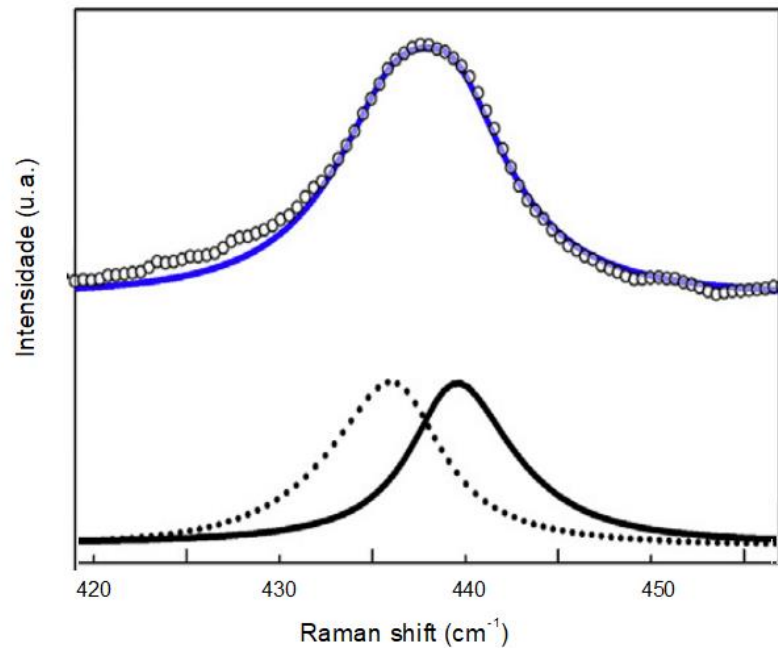


Figura 49 — Exemplo de ajuste entre os dados teóricos (linha azul) e experimentais (círculos abertos) para a amostra de ZnCdO tratada a 400 °C com dois componentes espectrais igualmente ponderados. A linha sólida preta é calculada com a Equação 58.

5.2.2 Desvendando os efeitos da fotoluminescência visível para o ZnO e ZnCdO

Duas bandas de emissão são normalmente encontradas em ZnO, uma delas é a emissão relativamente estreita em UV devido a recombinações de borda de banda e a outra uma banda forte e larga na faixa de emissão que vai do visível até o infravermelho (IR) associada a níveis de defeitos pontuais [107]. Embora a contribuição de cada defeito pontual específico para a emissão geral ainda seja controversa [108], é bem conhecido que tanto a fotoluminescência UV quanto a infravermelho-visível são influenciadas pelo método de preparação [109,110].

Para complementar nosso estudo, foram feitas medidas de fotoluminescência para as amostras ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZnCdO 700 °C apresentadas na Figura 50. Nas medidas de fotoluminescência feitas variando a temperatura de 20 K à 240 K, de 20 K em 20 K. Nota-se que a banda de emissão no visível-IR é muito ampla (entre 500 nm e 800 nm) e também que as intensidades de emissão variam em relação à temperatura, como o esperado.

Na Figura 51 são mostrados os espectros de fotoluminescência de amostras de ZnO puro e ZnCdO tratadas a 400 °C e 700 °C, medidas a 20 K. A amostra de ZnO apresenta

uma luminescência muito intensa e ampla na faixa de emissão visível-IR com máximo em 570 nm. Como pode ser observado, o máximo de emissão de ZnCdO é fortemente desviado para o vermelho (660 nm). A partir da Figura 51, pode-se observar que a resposta luminescente também depende fortemente das condições de síntese, visto que a intensidade de emissão é significativamente suprimida em amostras preparadas em temperatura mais alta (700 °C), enquanto as posições máximas permanecem aproximadamente as mesmas.

A fotoluminescência infravermelha visível em sistemas ZnO é comumente relatada como um processo no qual os elétrons na banda de valência são fotoexcitados para a banda de condução e então decaem por recombinações radiativas para estados no *gap* associado a defeitos pontuais [111]. No entanto, as emissões mostradas na Figura 50 e na Figura 51 são propositalmente excitadas com energia que não é suficiente para promover elétrons da valência para a banda de condução através do *gap* de ZnO (~ 3,3 eV). Para isto, a excitação deveria ser feita através de uma linha de $\lambda < 370$ nm. Assim, o processo envolvendo desde a excitação até a emissão não deve seguir a mesma explicação.

Nesse caso da excitação a partir da linha 488 nm, a fotoluminescência deve começar com elétrons de níveis doadores logo abaixo do mínimo da banda de condução, ao invés da banda de valência. Os elétrons nesses níveis são excitados por fótons incidentes na banda de condução e então decaem por meio de recombinações radiativas para diferentes estados relacionados a defeitos. Os pontos de partida mais prováveis são os níveis de doadores rasos, principalmente devido aos íons de zinco intersticiais (Zn_i) [112].

Na Figura 51 mostramos a comparação entre os espectros de fotoluminescência a 20 K para ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C, podemos constatar que há uma redução significativa da intensidade da emissão para as amostras tratadas com a maior temperatura. Os tratamentos térmicos sob atmosfera ambiente favorecem a redução do excesso de zinco de forma mais intensa quanto mais alta a temperatura. Assim, a diminuição da eficiência da fotoluminescência de amostras preparadas à 700 °C pode ser atribuída a uma densidade menor de (Zn_i) doador e, conseqüentemente, a uma densidade menor de elétrons participando da excitação.

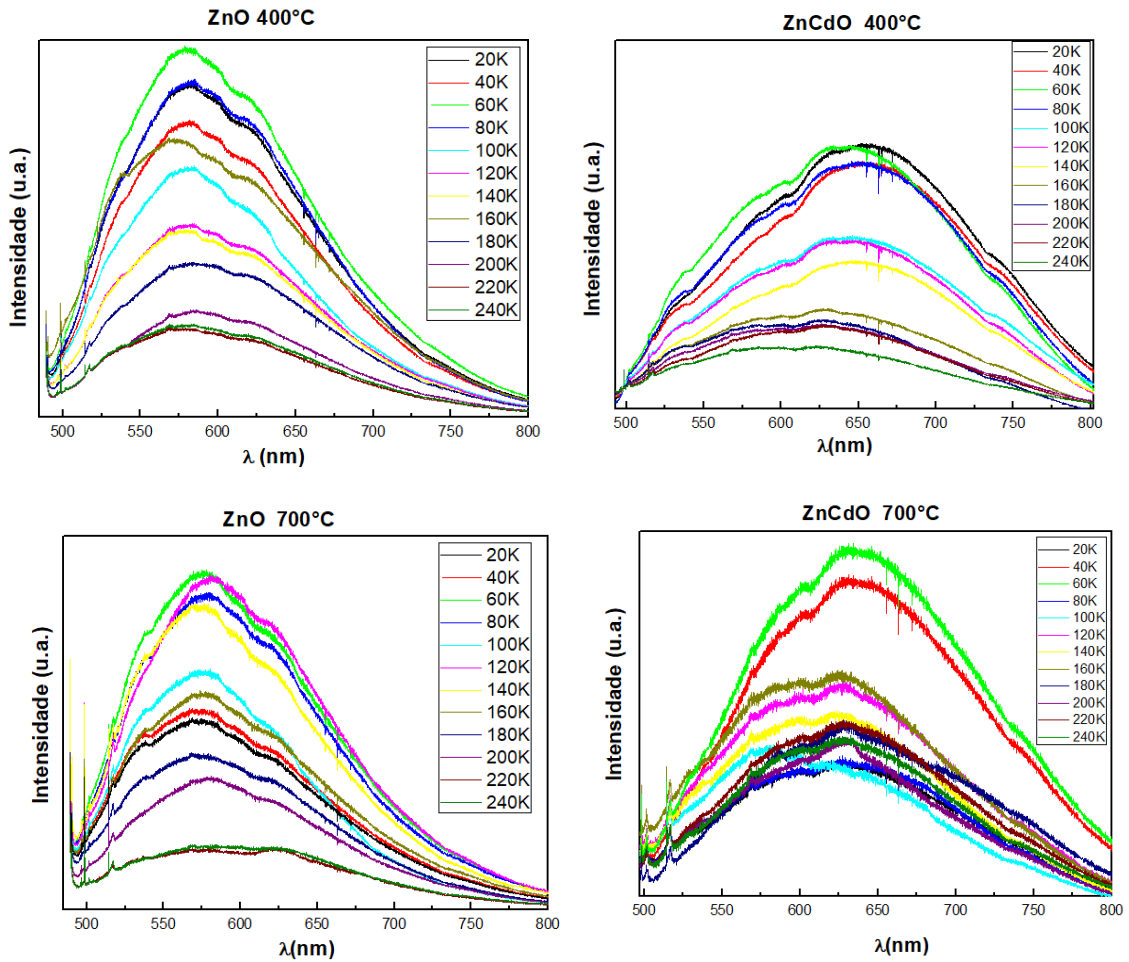


Figura 50 — Medidas de fotoluminescência com a linha 488 nm em função da temperatura de 20 K à 240 K para ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.

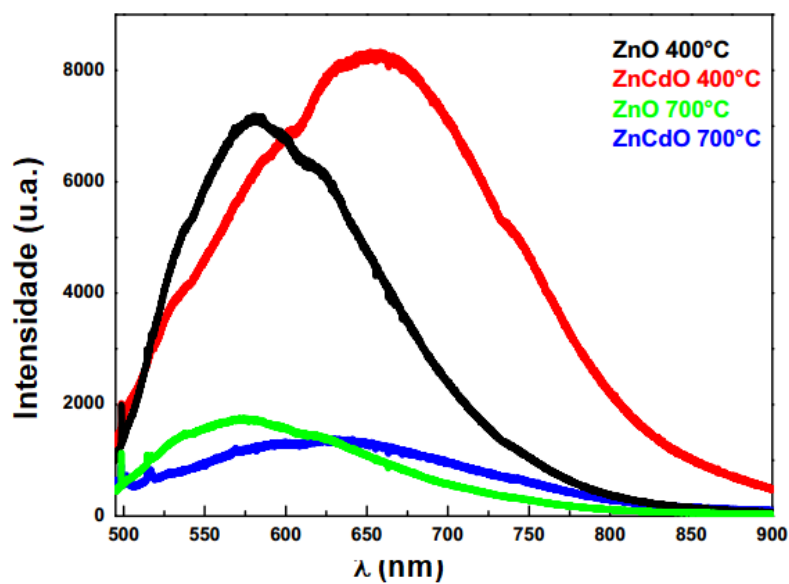


Figura 51 — Medidas de fotoluminescência para ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C a 20 K.

As contribuições espectrais permanecem em relação às temperaturas de 20 K à 240 K, porém há variação da intensidade das contribuições relativas à variação da temperatura. Quando a temperatura da amostra é aumentada para 240 K, as intensidades integrais da fotoluminescência de ZnO e ZnCdO são reduzidas em proporção semelhante. É também notado que a forma fotoluminescência de ZnCdO muda substancialmente quando a temperatura aumenta, enquanto permanece a mesma para ZnO. Para compreender melhor as diferenças nos perfis de luminescência, devemos considerar que a banda larga de emissão é composta por contribuições de diferentes transições relacionadas aos níveis de defeitos situados dentro do *gap* de ZnO, cada um deles relatado como o efeito dominante, dependendo do método de síntese.

É reportado que faixa verde-amarelo, duas emissões ocorrem em torno de 527 nm (2,35 eV) e 577 nm (2,15 eV). A emissão em 527 nm está associada à transições da banda de condução (ou de doadores rasos) para vacâncias de zinco (V_{Zn}) nível aceitador [41,113]. Já a emissão em 577 nm está associada ao aprisionamento de vacâncias fotogeradas por um íon de oxigênio (como O^{2-} presente nas superfícies) que tunelam para o estado de vacância de oxigênio (V_o) e recombina com elétrons da banda de condução [114,115]. As outras três emissões na faixa do laranja para o infravermelho foram relatadas em cerca de 625 nm (1,98 eV) [116], 665 nm (1,86 eV) [117–119] e 735 nm (1,69 eV) [118,120]. As intensidades dessas emissões aumentam significativamente quando as amostras de ZnO puro são submetidas a tratamento térmico em atmosfera ambiente, o que favorece o excesso de oxigênio. Estas emissões são atribuídas a transições envolvendo estados aceitadores de oxigênio intersticial O_i .

A análise da fotoluminescência em diferentes temperaturas nos ajuda a entender a modificação causada pela inserção do Cd no processo de mecano-síntese. Assim, para considerar os possíveis defeitos que podem alterar os espectros de fotoluminescência medidos em diferentes temperaturas, fizemos a decomposição do espectro em cinco componentes espectrais considerados por curvas gaussianas que, somadas, produzem o perfil de emissão total. As intensidades integrais relativas resultantes e os comprimentos de onda correspondentes para ZnCdO e ZnO puro medidos em 20 K e 240 K são mostrados na Figura 52. Também foi apresentado o diagrama de energia ilustrando as transições ópticas associadas a cada elemento espectral (transições associadas a defeitos) [121].

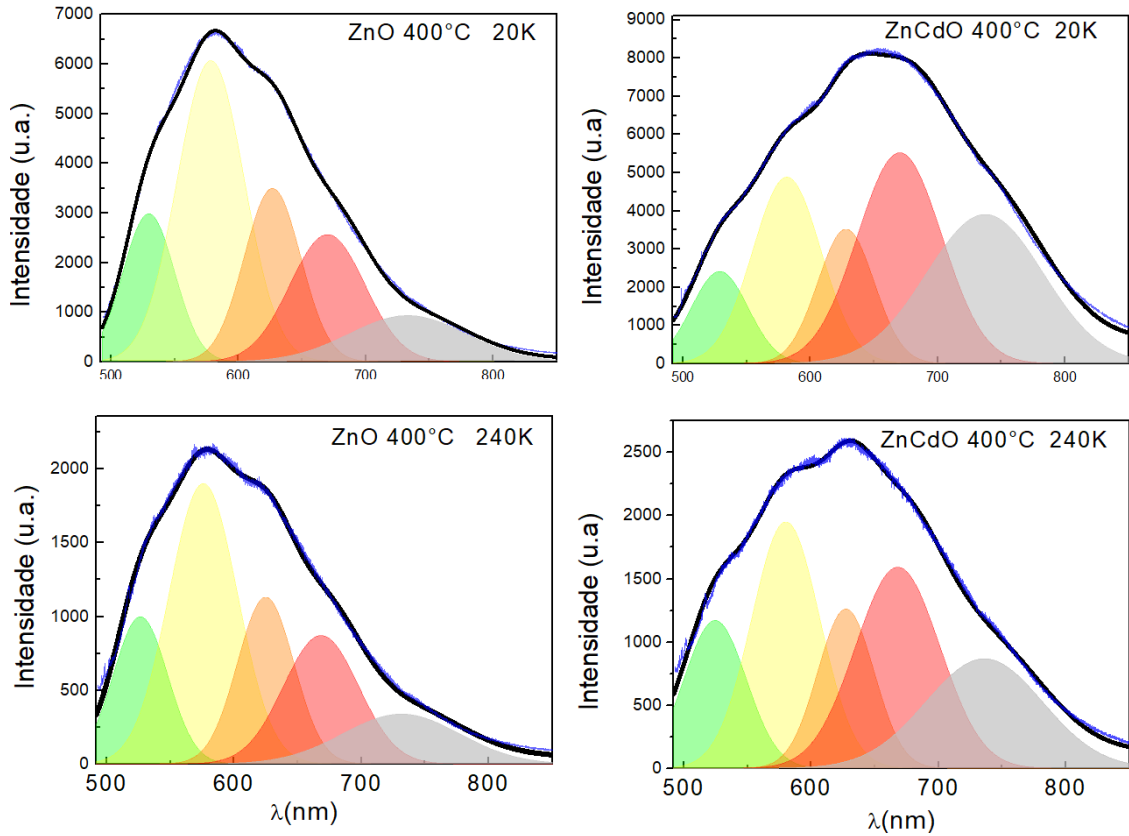


Figura 52 — Espectros fotoluminescência de ZnCdO e ZnO (a 400 °C) medidos a 20 K e 240 K, juntamente com seus respectivos ajustes considerando cinco elementos espectrais.

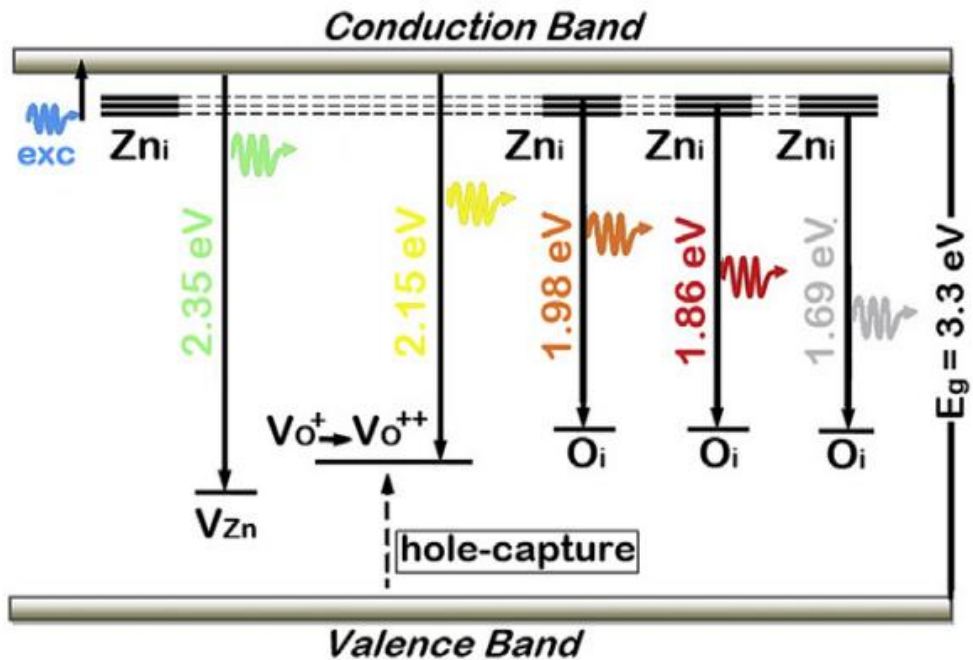


Figura 53 — Diagrama de energia ilustrando as transições ópticas associadas a cada elemento espectral. Fonte: Figura retirada da referência [121].

Se analisarmos cada contribuição espectral que compõe a curva de fotoluminescência (Figura 52) pode-se notar que as intensidades relativas dos picos verde-amarelo em 527 nm (pico verde), 577 nm (pico amarelo) e 625 nm (pico laranja) são quase as mesmas para as amostras de ZnO puro e para ZnCdO. Por outro lado, as intensidades dos picos localizados na região vermelho-IR em 665 nm e 735 nm são fortemente afetadas com a inserção de Cd, essas contribuições aumentam de modo significativo.

Para exemplificar fizemos uma comparação entre as intensidades relativas para as amostras correspondentes ao comprimento de onda de cada contribuição espectral presentes na Figura 54. Para as medidas feitas em 20 K, a emissão vermelha em 665 nm (pico vermelho) é cerca de três vezes maior em ZnCdO do que em ZnO e a emissão infravermelha (pico cinza) 735 nm é cerca de quase quatro vezes maior em ZnCdO do que em ZnO.

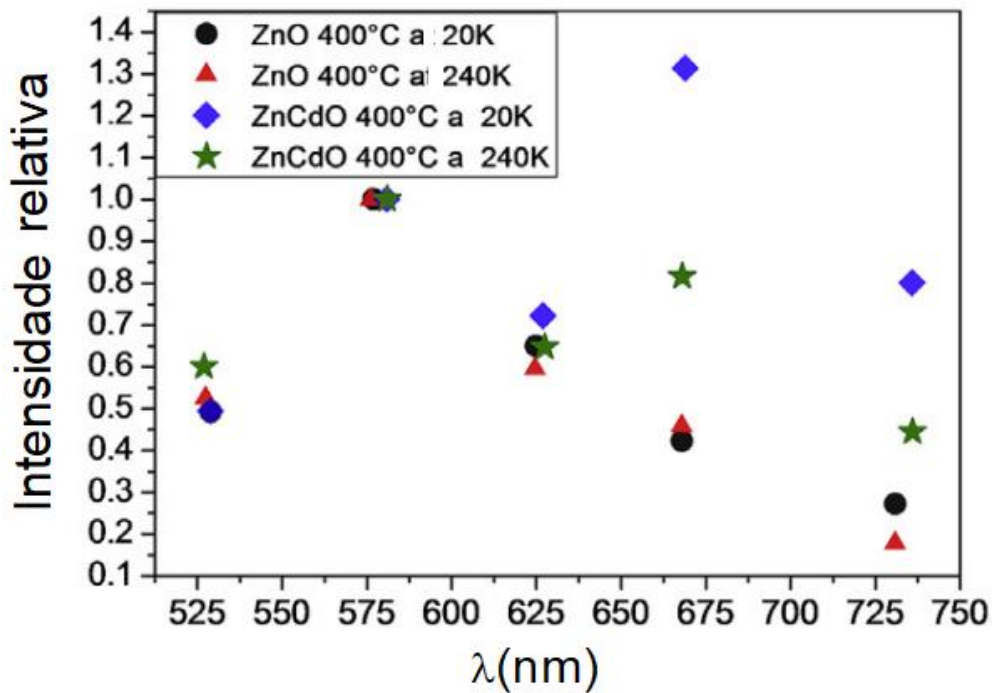


Figura 54 — Intensidade relativa integral e comprimento de onda de cada elemento.

Analisando o comportamento em termos da temperatura das medidas de fotoluminescência através da Figura 52, quando a temperatura é aumentada de 20 K para 240 K, a intensidade relativa dos cinco componentes do ZnO puro não apresenta mudanças significativas. Porém, quando comparamos as medidas feitas a 20 K e 240 K em ZnCdO, há uma brusca diminuição da emissão referente a contribuição em 735 nm (pico em cinza), enquanto as intensidades dos picos de emissão na região verde-amarelo são quase as mesmas.

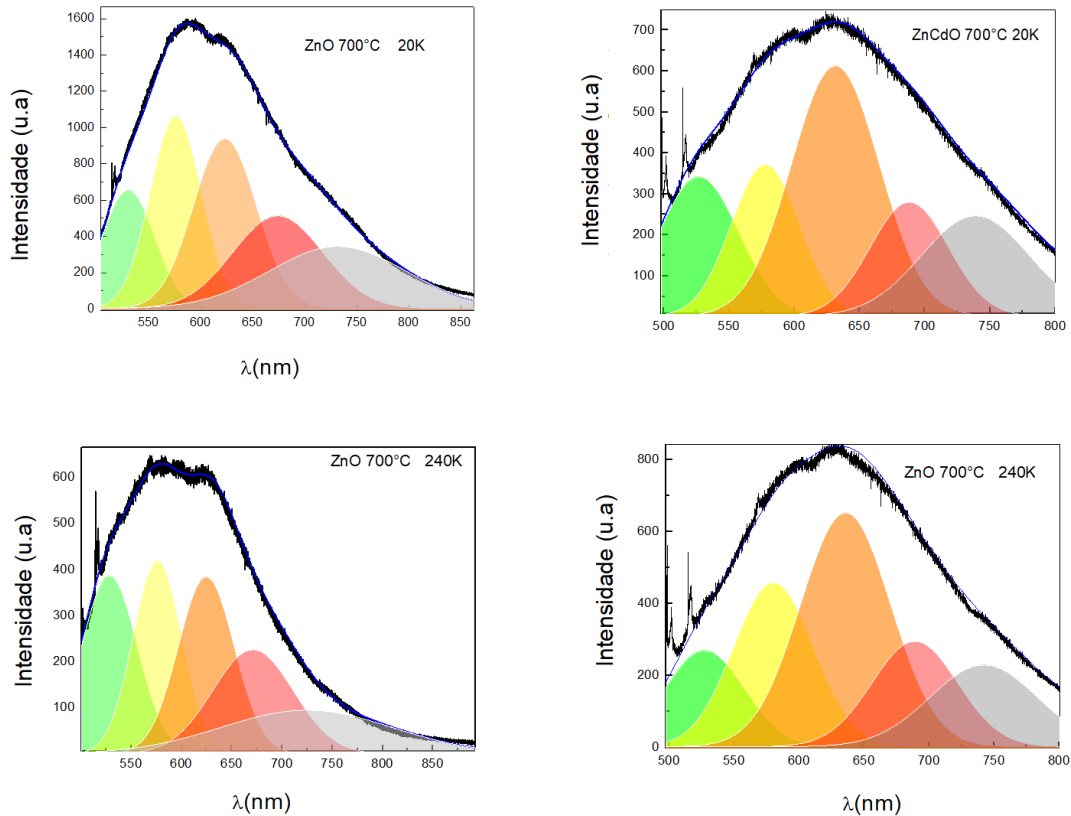


Figura 55 — Espectros fotoluminescência de ZnCdO e ZnO (a 700 °C) medidos a 20 K e 240 K, juntamente com seus respectivos ajustes considerando cinco elementos espectrais.

A Figura 55 mostra a deconvolução do pico de fotoluminescência para as amostras ZnO e ZnCdO com tratamento a 700 °C nas cinco transições que citamos anteriormente. Notamos que assim, como as amostras tratadas a 400 °C existe uma mudança na intensidade relativa das contribuições em função da temperatura, porém também nota-se que entre 20 K e 240 K as duas transições do vermelho-infravermelho (curva vermelha e curva cinza) sofrem uma redução perante o aumento da temperatura.

Então, as análises de fotoluminescência dependentes da temperatura realizadas em ZnO puro preparado pelo método da mecano-síntese relataram uma redução nas emissões de vermelho-infravermelho para medições feitas acima de 200 K. Este efeito é explicado como um comportamento típico das emissões associadas ao excesso de oxigênio e é atribuído a uma competição por buracos entre diferentes níveis aceitadores [122].

Assim, o fato de o ZnCdO apresentar as emissões vermelho-IR mais intensas em comparação com o ZnO puro, combinado com o a forte diminuição dessas emissões com o aumento da temperatura indica que o desvio para o vermelho induzido pela inserção do Cd está associado ao aumento da densidade de estados relacionados ao excesso de oxigênio, como o O_i . As modificações nos espectros Raman induzidas pela inserção do Cd, tanto na ativação dos modos proibidos quanto no fortalecimento da localização dos fônons também

são compatíveis com a presença de uma maior densidade de O_i em ZnCdO, uma vez que, em comparação com outros defeitos pontuais, o oxigênio intersticial causa a distorção local mais forte da rede com modificações nos ângulos de ligação estendendo-se muito além dos vizinhos mais próximos [41].

5.2.3 Conclusões da seção 5.2

A mecano-síntese é um método de síntese eficaz na produção do material semicondutor à base de ZnO, desse modo, as medidas de difração de raios X mostraram que as amostras produzidas mantêm a matriz de ZnO em todas as estruturas, ou seja, tanto nas puras, quanto nas dopadas e para ambos os tratamentos térmicos utilizados (400 °C e 700 °C).

Através das medidas Raman foi possível perceber que as respostas vibracionais são sensíveis à inserção de Cd em pequenas proporções, o suficiente para alterar a resposta óptica sem afetar significativamente as propriedades cristalográficas. Os espectros Raman indicaram que existe a ativação de modos proibidos (relativos à desordem estrutural) e intensificação na localização dos fônons, o que é compatível com o aumento da densidade de defeitos pontuais (principalmente O_i) nas amostras ZnCdO, defeitos que ficaram mais evidentes através da análise de fotoluminescência.

As medidas de fotoluminescência mostraram que a inserção de pequenas proporções de cádmio pela rota adotada provou ser eficiente para alterar a emissão de infravermelho visível a partir da excitação azul em ZnO, sem causar danos à estrutura cristalina mantendo as propriedades interessantes da estrutura. Como as amostras de ZnCdO apresentaram as emissões vermelho-IR mais intensas em comparação com o ZnO puro, combinado a forte diminuição dessas emissões com o aumento da temperatura indica que o desvio para o vermelho induzido pela inserção do Cd.

A temperatura de tratamento sob condição ambiente foi considerada um parâmetro muito importante para a fotoluminescência de excitação azul, uma vez que temperaturas mais altas levam a severa redução na eficiência da fotoluminescência. À medida que as intensidades são reduzidas na mesma proporção no ZnO inserido com Cd e puro, atribuímos este efeito a uma diminuição na densidade dos estados doadores superficiais, que são os pontos de partida deste processo de fotoluminescência. Considerando que a emissão visível-IR é formada pela contribuição espectral de diferentes transições, mostramos que o forte desvio para o vermelho na emissão máxima causada pela inserção do Cd é devido ao aumento na intensidade de emissões associadas ao excesso de oxigênio.

Sumarizando, a incorporação de pequenas proporções de Cd no ZnO através da mecano-síntese se mostra eficiente para produzir um forte desvio para o vermelho da fotoluminescência excitada pelo azul. Devido à proporção diminuta de Cd utilizada, a difratometria de raios-X padrão não é sensível para identificar as mudanças estruturais locais resultantes. Os espectros Raman mostram a ativação de modos proibidos e o fortalecimento da localização de fônons. Por meio de análises detalhadas de dados de fotoluminescência, considerando a decomposição dos espectros em emissões de diferentes naturezas e suas modificações em função da temperatura, mostra-se que o deslocamento para o vermelho causado pela incorporação de Cd é consequência do fortalecimento da contribuição das emissões na faixa vermelho-IR associadas ao excesso de oxigênio, que é corroborado por nossas análises Raman quantitativas.

5.3 *Competição entre efeitos de dopagem e efeitos de superfície*

O ZnO é um material que é amplamente estudado e um dos motivos principais está relacionado à grande possibilidade de potenciais aplicações que exploram os efeitos de fotoluminescência no espectro visível desse material (além da emissão do UV). Entretanto, o que gera inúmeros trabalhos científicos é tentar produzir e reproduzir o material mantendo características importantes para um determinado tipo de aplicação, e mais do que isso, controlar a emissão de acordo com a necessidade da aplicação. Para isso, é importante observar o comportamento à temperatura ambiente, o regime de aplicações do material a tal temperatura.

As propriedades ópticas e eletrônicas do ZnO que possui *gap* largo podem ser modificadas através da introdução de defeitos intrínsecos ligados à adição de dopantes durante o processo de síntese do material. Outro parâmetro muito frequentemente adotado para o controle das propriedades optoeletrônicas do ZnO são os tratamentos térmicos.

Nessa etapa do trabalho, foram utilizados ambos os processos para o controle da emissão através do método de síntese. As amostras sintetizadas através do processo de mecano-síntese, amostras de ZnO puras e amostras dopadas de ZnO:Cd com 1% de cádmio, estas foram submetidas a tratamentos térmicos à 400 °C e 700 °C. Sendo então nomeadas as amostras como: ZnO 400 °C, ZnO 700 °C, ZnCdO 400 °C e ZnO 700 °C.

Para compreender e investigar os processos envolvidos nos mecanismos de emissão de nossas amostras foi utilizado, principalmente, técnicas de caracterização como

fotoluminescência a partir do UV (laser 355 nm) a baixas temperaturas e microscopia eletrônica de varredura associadas a outros métodos anteriormente relatados. A motivação dessa parte de nosso estudo está baseada nos resultados em que fotoluminescência (à 300 K) que as amostras puras e dopadas mantiveram a mesma matriz composicional (ZnO) e apresentaram um grande intervalo de emissão visível à temperatura ambiente (Figura 56). E foi possível constatar uma diferença considerável entre os centros de emissão das amostras, que variaram de 520 nm até aproximadamente 600 nm representados na Figura 57, essa deslocamento dos centros de emissão representa quase 1/3 do espectro visível.

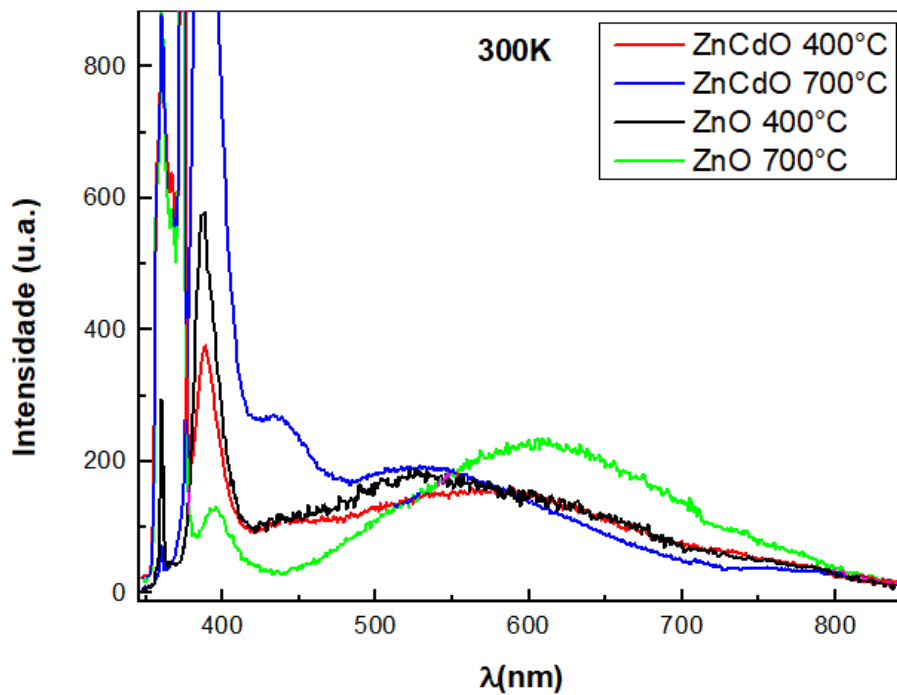


Figura 56 — Espectro completo de fotoluminescência para as amostras de ZnO e ZnCdO para a excitação 355 nm à temperatura ambiente.

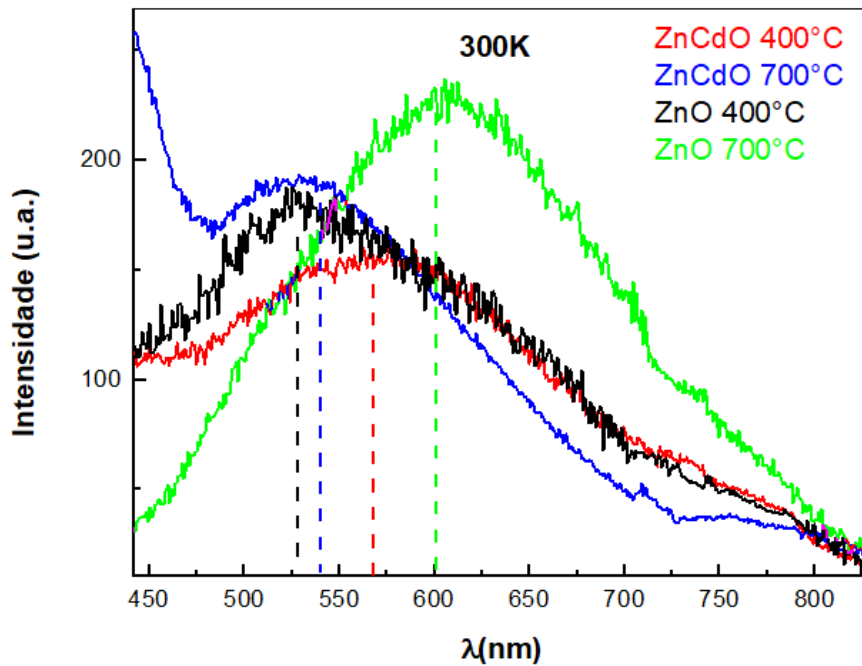


Figura 57 — Espectro de fotoluminescência com ênfase no centro emissão visível para as amostras de ZnO e ZnCdO.

Com o espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente, notou-se que através do ajuste de alguns parâmetros durante a síntese foi possível sintonizar a emissão do visível em um intervalo específico. As modificações na emissão foram feitas a fim de garantir a manutenção das propriedades físicas e químicas da matriz de ZnO. Associado a essa constatação e a partir das análises de difração de raios X apresentadas anteriormente na Figura 44, verificou-se que não há alteração estrutural, nem presença de segundas fases para todas as amostras em questão. Nossa investigação científica, também possui o intuito de verificar se o processo de síntese induz ou não modificações na estrutura de bandas (*gap*) do material, isso se confirmando, se existe a possibilidade de alterar as propriedades ópticas/eletrônicas, como os estados associados à defeitos.

Para fazer esse tipo de análise também foi necessário medir a fotoluminescência em regime de baixas temperaturas (Figura 58 e Figura 62), e fazer o tratamento das medidas em relação ao comportamento de uma das emissões características do UV pertencentes ao ZnO em função da temperatura (Figura 59), na qual são apresentados pequenos deslocamentos da emissão considerando a gama de temperaturas entre 9 K e 300 K, deslocamentos na ordem de 4 nm para as amostras ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C e ZnCdO 700 °C e deslocamento de 8 nm para a amostra ZnO 700 °C. Um modelo que considera a variação da energia de *gap* do

material com a evolução de temperatura foi proposto por Varshni [123], e é bastante utilizado para fazer esse tipo de análise, o qual foi representado na Figura 60.

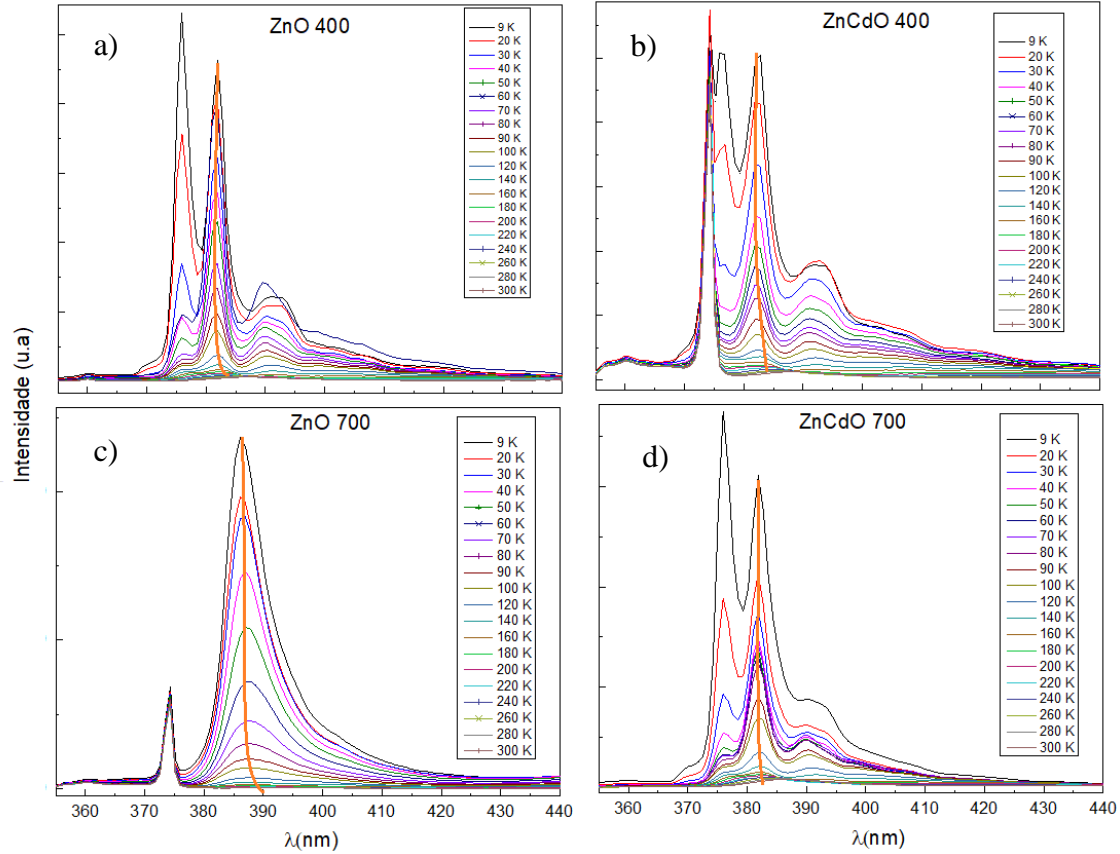


Figura 58 — Medidas de fotoluminescência que mostram o deslocamento do comprimento de onda do *gap* em função da temperatura para (a) ZnO 400 °C, (b) ZnCdO 400 °C, (c) ZnO 700 °C e (d) ZnCdO 700 °C.

Esse modelo considera uma mudança na posição relativa das bandas de condução e valência devido à dilatação dependente da temperatura da rede. Os cálculos teóricos mostram que o efeito é aproximadamente linear com a temperatura em regime de altas temperaturas. Já no regime de baixas temperaturas, o coeficiente de expansão térmica é não linear com a temperatura, assim o efeito de aumento no *gap* de energia também é não linear [123].

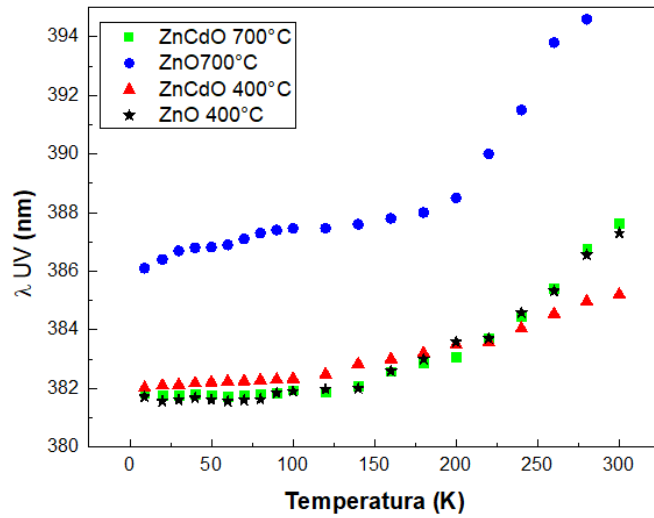


Figura 59 — Comprimento de onda do *gap* (λ_{uv}) em função da temperatura para as amostras ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.

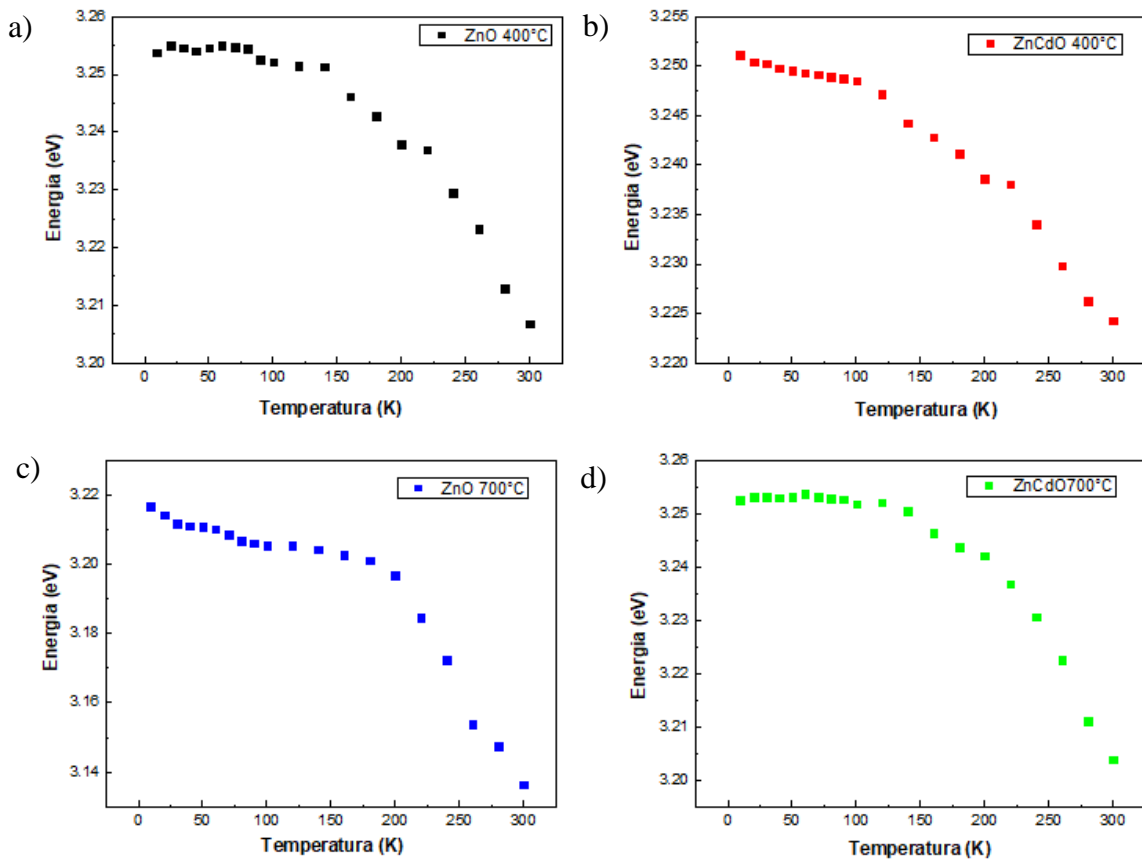


Figura 60 — Variação energia de *gap* do material com a evolução de temperatura para (a) ZnO 400 °C, (b) ZnCdO 400 °C, (c) ZnO 700 °C e (d) ZnCdO 700 °C.

A variação da energia de *gap* pela temperatura em semicondutores é dada pela Equação (58) de Varshni:

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \quad (58)$$

Onde $E_{gap}(T)$ é a energia do *gap* (direto ou indireto) em função da temperatura (T); $E_{gap}(0)$ é o valor da energia de *gap* para a temperatura 0 K; α e β são constantes.

Isso faz com que a diferença entre os valores da energia de *gap* esteja relacionada a uma mudança na posição relativa entre as bandas de condução e valência devido à dilatação dependente da temperatura da rede. Isso leva a um comportamento da seguinte forma:

$$T \ll \theta_D \quad \Delta E_{gap} \propto T^2 \quad (59)$$

$$T \gg \theta_D \quad \Delta E_{gap} \propto T \quad (60)$$

Onde T é a temperatura e θ_D é a temperatura de Debye.

Fizemos uma aproximação do comportamento de Varshni para cada amostra. Utilizamos valores relatados na referência [124] para o ZnO bulk, onde $\alpha \text{ ZnO} = 8.2 (\pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ eV/K e β é a temperatura de Debye ($\sim 0.375 \theta_D$) que é aproximadamente 700 ± 30 K para o ZnO [124], com $E_{gap}(0) = 3.44$ eV para avaliar o comportamento esperado para emissão do UV. Depois utilizamos os mesmos parâmetros a fim de comparar com nossos resultados e consideramos $T(0) \sim T(9 \text{ K})$. O fit da equação de Varshni da referência e da comparação com nossos resultados em função da temperatura para E_{gap} até 300 K foi apresentado na Figura 61.

Os gráficos apresentados na Figura 61 mostram o comportamento trivial previsto pela Equação 59, em que a energia do *gap* se comporta de maneira não linear ($\propto T^2$), isto é, as principais propriedades eletrônicas do ZnO relacionadas a estrutura de bandas não foram afetadas pelo processo de síntese preservando as propriedades físicas, resultado que corrobora as informações obtidas pelos difratogramas de raios X. O parâmetro $\alpha \text{ ZnO}$ foi utilizado com base no ZnO *bulk* cristalino e este parâmetro ajusta relativamente bem para a amostras 700 °C, uma vez que que é a amostra que mais se aproxima do ZnO *bulk*.

O parâmetro $\alpha \text{ ZnO}$ teria que ser ligeiramente modificado para ajustar para as demais amostras, pois não apresentam as mesmas condições de cristalinidade. Porém notamos que as outras amostras ainda seguem o comportamento esperado, que é do tipo quadrático e apresentam que é uma pequena variação em relação ao ajuste (o que equivale aproximadamente a variação de energia de 0.05 eV, o equivalente a uma variação de comprimento de onda 6 nm vide amostra ZnCdO 400 °C - Figura 61c) nesse intervalo de temperatura e essa variação está dentro do esperado.

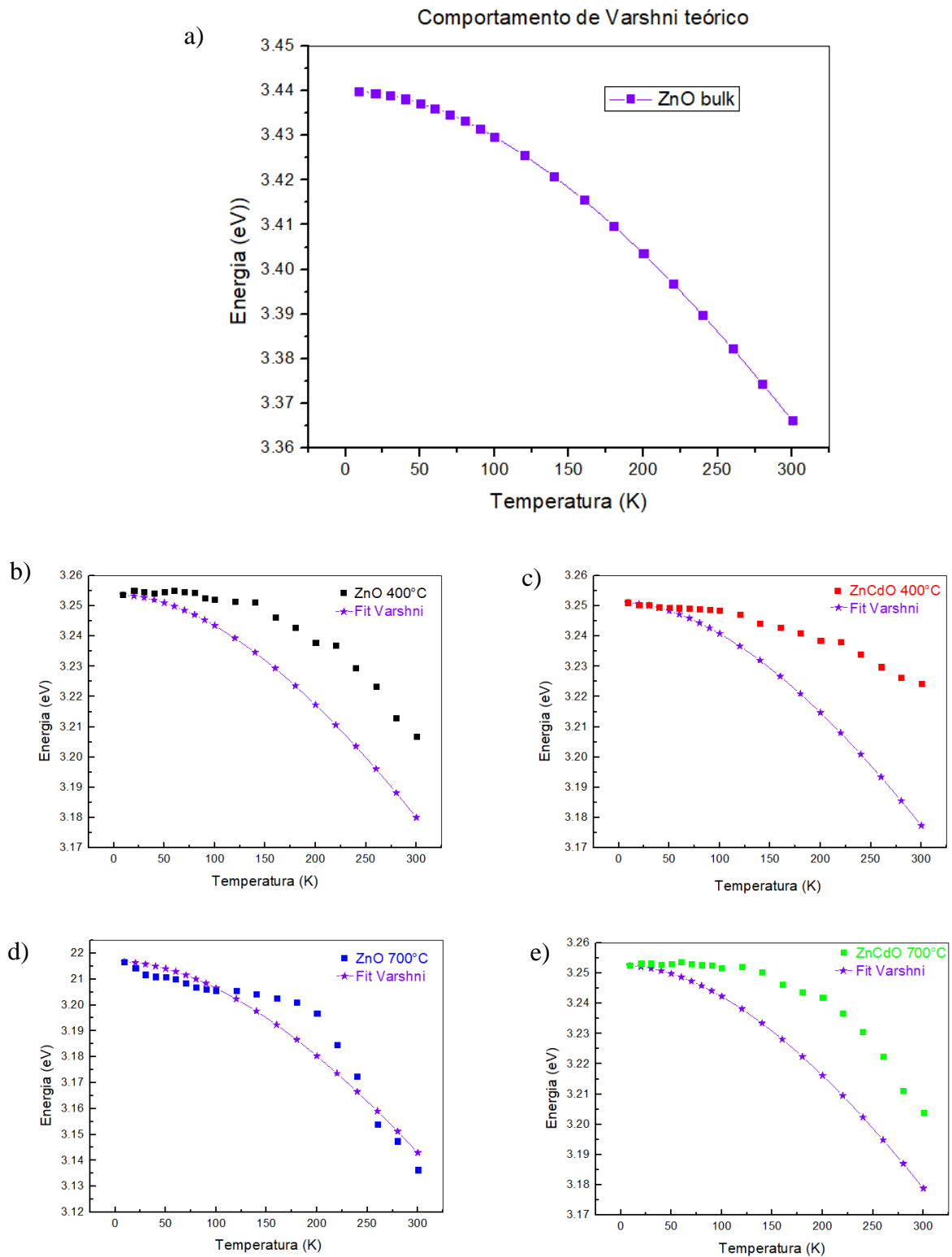


Figura 61 — Variação energia de *gap* do material com a evolução de temperatura para (a) ZnO *bulk*-referencial. Comparação entre resultados e ajuste com os parâmetros do ZnO *bulk* de referência para (b) ZnO 400 °C, (c) ZnCdO 400 °C, (d) ZnO 700 °C e (e) ZnCdO 700 °C comparado ao comportamento regido por Varshni para ZnO *bulk*.

Deste modo, foi constatado que o método de síntese foi eficiente para adaptar seletivamente apenas a fotoluminescência de infravermelho visível mantendo outras

propriedades de interesse, uma vez que as transições banda-a-banda são especialmente importantes para possíveis aplicações [122], tais como sensores de gás, dispositivos emissores de luz (LED), lasers, revestimentos condutores transparentes para painéis planos, células solares, dispositivos de ondas acústicas de superfície entre outros [125,126].

A Figura 62 mostra os espectros de fotoluminescência com ênfase na emissão visível em função da temperatura. Há muita diferença entre o deslocamento do centro de emissão e na região do visível podemos notar que o comportamento para algumas amostras é distinto do comportamento de Varshni, os picos não necessariamente correm para a direita (maiores comprimentos de onda), mostrando que essa região se comporta de forma um pouco mais complexa, uma vez que a região de emissão do visível é composta por transições atribuídas a defeitos.

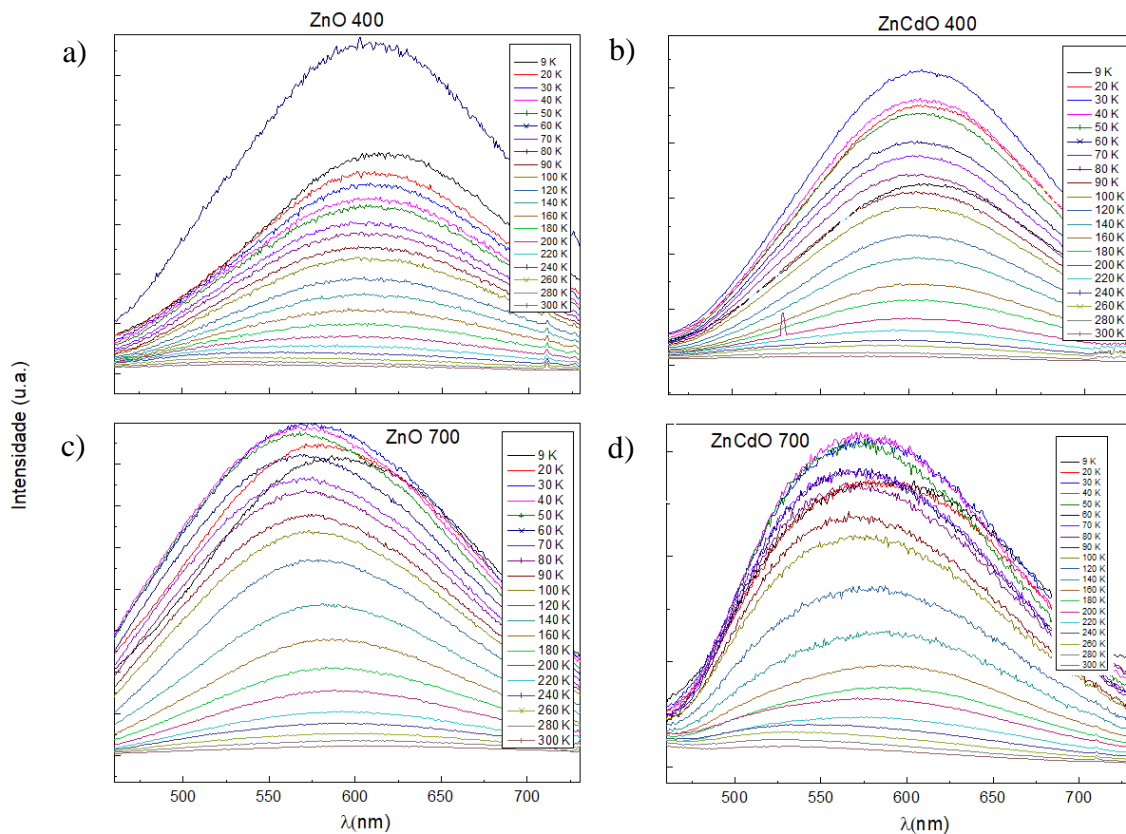


Figura 62 — Medidas de fotoluminescência que mostram o deslocamento do centro de emissão do espectro visível em função da temperatura para (a) ZnO 400 °C, (b) ZnCdO 400 °C, (c) ZnO 700 °C e (d) ZnCdO 700 °C.

Foram feitos tratamentos análogos ao da região de UV para avaliar o comportamento da fotoluminescência na região IR visível, em que podemos notar que a evolução da temperatura resulta em emissões tão deslocadas entre amostras que possuem a mesma matriz. Para tal, a Figura 63 mostra evolução do (a) centro de emissão e (b) energia em relação às temperaturas e em (c) intensidade relativa integral da emissão visível pela temperatura.

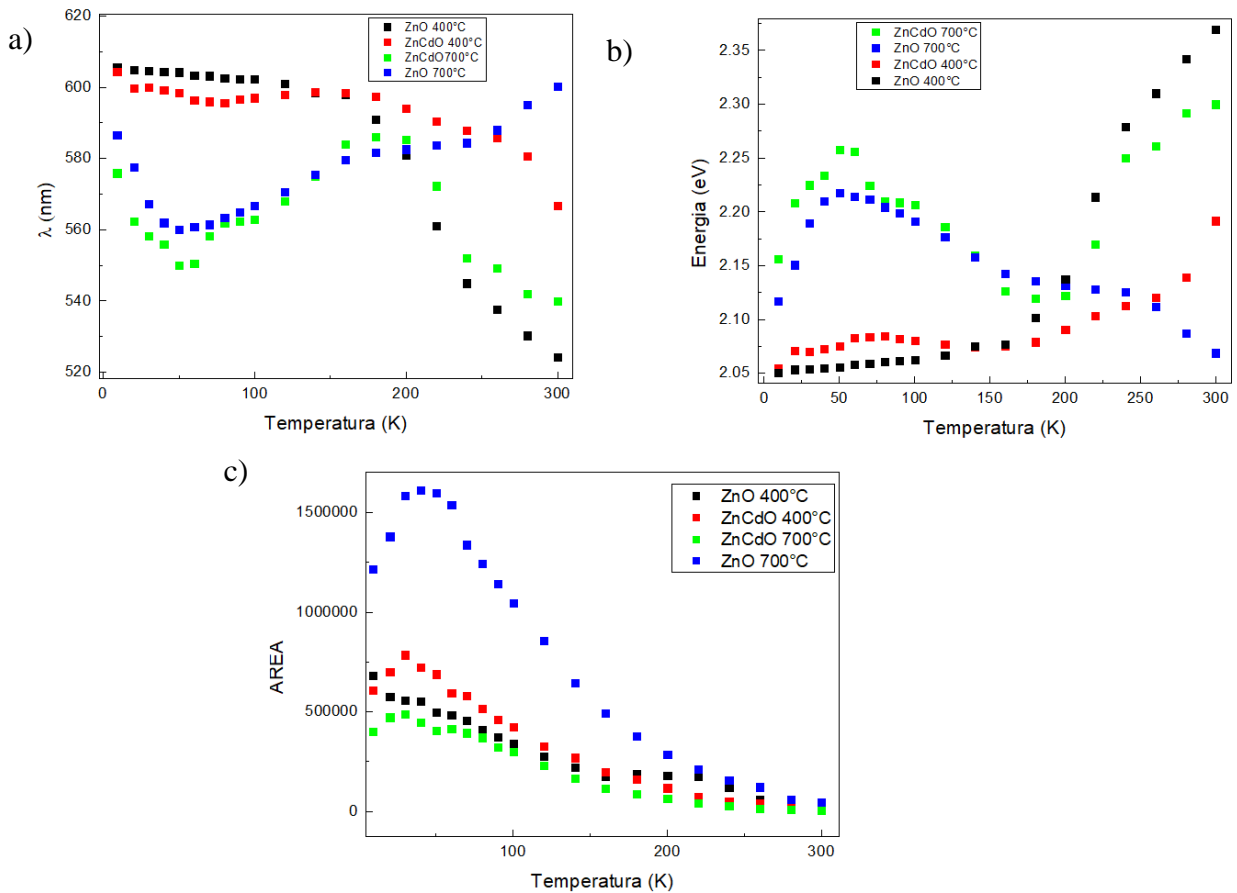


Figura 63 — a) Centro de emissão visível (λ) em função da temperatura e b) Variação energia visível do material com a evolução de temperatura e c) Intensidade relativa integral da emissão visível pela temperatura para as amostras: ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.

Neste trabalho já foi verificado que as intensidades de fotoluminescência são reduzidas em função da temperatura na mesma proporção tanto no ZnCdO quanto no ZnO puro e atribuímos tal efeito à diminuição da densidade dos estados doadores rasos. Mostramos também que o espectro de fotoluminescência IR-visível é formado pela contribuição espectral de cinco transições, cada contribuição correspondendo a uma emissão com comprimento de onda diferente (Seção 5.2). A variação das intensidades relativas de cada um desses elementos espectrais altera o resultado da superposição dos sinais, produzindo o deslocamento do máximo da emissão para maiores ou menores comprimentos de onda. Constatamos que o forte desvio para o vermelho no máximo de emissão causado pela inserção do Cd se deve ao aumento da intensidade das emissões associadas ao excesso de defeitos relacionados à oxigênio.

Através da Figura 57 e da Figura 63 a) notou-se que em temperatura ambiente (300 K), os centros de emissão entre as amostras possuem uma diferença ampla de aproximadamente 80 nm, e pelos nossos dados abrangem os seguintes valores: 524.2 nm para

ZnO 400 °C; 566.7 nm para ZnCdO 400 °C; 540.8 nm para ZnCdO 700 °C e 600.3 nm para ZnO 700 °C, ou seja, regiões que abrangem emissões azul-verde, verde-amarelo, verde e laranja (amarelo-vermelho), respectivamente.

Neste caso, os deslocamentos são na ordem de 80 nm, que é de 10 a 20 vezes maior que o efeito Varshni (apresentado na Figura 59). A Figura 63 b) mostra o comportamento das energias em função da temperatura, podemos notar que tanto a ausência de um comportamento monotônico (como para as amostras de 700 °C) quanto à amplitude de variação do comprimento de onda pela temperatura (que é ordens de grandeza maior) evidencia que os deslocamentos das emissões VIS-IR pela temperatura não estão associados a modulações das bandas de energia por efeitos térmicos, como previsto pela Equação 58.

E a Figura 63 c) mostra o comportamento da intensidade relativa integral da emissão visível pela temperatura, como a intensidade da fotoluminescência UV-IR corre para valores mais baixos com o aumento da temperatura, pode estar relacionado ao aumento da população de portadores na banda de condução, paralelamente é semelhante ao que ocorre à técnica de efeito Hall que é utilizada para medir as propriedades de transporte de cargas no semicondutor, e mostra um comportamento em que a fonte de excitação promove os portadores de cargas da camada de valência para a camada de condução.

Algumas das possíveis explicações podem estar associadas ao comportamento da Figura 63 b) e Figura 63 c). Quando há o aumento da temperatura, os portadores inicialmente presos em estados não radiativos podem superar a barreira de energia e preencher os estados radiativos. Isso leva ao aumento da intensidade do PL entre 30 K e 50 K. Vamos supor que outros estados não radiativos com energias ainda maiores do que os dos estados radiativos estão presentes nas amostras. Então, em temperatura mais alta, esses estados não radiativos de alta energia são povoados e a intensidade da fotoluminescência é extinta para temperaturas acima de 50 K. Então, se compararmos a Figura 63 b) com a Figura 63 c) notamos que há o aumento da intensidade de energia para $T = 50$ K [127].

Na Figura 63 b) e Figura 63 c) nota-se que para as temperaturas menores que 50 K provavelmente há uma forte modulação na interação carga-fônon, as quais já têm sido claramente reportadas em medidas de transporte em função da temperatura [128,129]. Em nosso caso, acreditamos que essa modulação na interação carga-fônon tem maior ação em alguns efeitos de recombinação e menor ação em outros, dentre as 5 recombinações (5 elementos espectrais), o que faz com que também haja fortes variações na fotoluminescência nesse mesmo intervalo de temperatura, tanto no deslocamento, quanto na variação de intensidade. Ainda não conseguimos explicar com profundidade nesta fase do estudo em que

estamos, porém os resultados indicam efeitos muito significativos, assim como foram notados nas análises de transporte em função da temperatura.

A fim de facilitar essa análise, comparamos os resultados entre as amostras a 400 °C e as amostras a 700 °C.

5.3.1 ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C

A Figura 63 a) mostra que para todas as amostras, mas se compararmos em especial ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C notamos que o comportamento é muito similar, em que o centro de emissão em função da temperatura se desloca para menores valores de comprimento de onda (ou maiores de energia- Figura 63 b)). Para ficar mais evidente a comparação, a Figura 64 mostra o comportamento das amostras ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C. Ambas apresentam a 9 K centro de emissão localizado em 605.6 nm e 604 nm respectivamente, até 100 K existe um comportamento de deslocamento para menores comprimentos de onda, efeitos relacionados às transições entre bandas mistas, uma vez que a contribuição das transições preferencialmente associadas a Zn (Zn^i , Zn^+ , Zn^{++}) possuem maior intensidade entre as 5 contribuições que compõem a emissão, sendo inicialmente a emissão preferencialmente laranja.

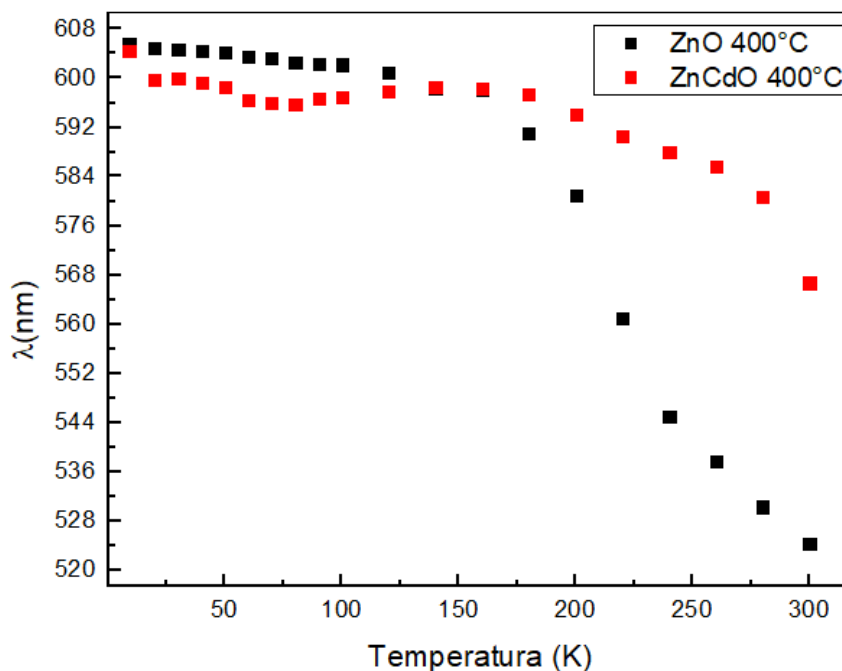


Figura 64 — Centro de emissão visível (λ) em função da temperatura para as amostras: ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C.

Até 150 K ambas as amostras apresentam os centros de emissão praticamente constantes, o pequeno deslocamento (ou flutuação) nesta faixa de temperatura pode estar associado aos deslocamentos de cada um dos 5 picos por efeitos térmicos, como no modelo Varshni, pois a amplitude de variação fica na mesma faixa, ou seja, poucos nanômetros. A partir de 150 K, a queda dramática que se nota pode ser explicada pela modificação de suas intensidades relativas, ligadas as transições associadas à níveis inseridos no *gap* devido à presença de defeitos pontuais, assim existe a alternância das intensidades entre as 5 transições que relatamos na seção 5.2.2 para essa parte do espectro de emissão.

Com o aumento da temperatura e julgando as emissões a temperatura ambiente, percebe-se que os centros de emissão se distanciam consideravelmente, tanto é a diferença que o centro de emissão do ZnO 400 °C a 300 K está localizado em 523.7 nm, enquanto o centro de emissão do ZnCdO 400 °C a 300 K está localizado em 566.7 nm. Essa diferença indica que existe uma mudança entre as contribuições referentes a tipos específicos de transição, devido ao fato de que a intensidade de cada umas das contribuições pode responder diferentemente à temperatura e para maiores temperaturas existe uma supressão dos defeitos associados a oxigênios, entre esses defeitos principalmente vacâncias de oxigênio e oxigênios intersticiais.

É importante relatar que verificamos que existe a supressão desse tipo de defeito em ambas as amostras, porém a conclusão que podemos aceitar é que a supressão dos defeitos ligados a oxigênio da amostra pura é tanto maior em relação à dopada, isto é, a amostra com cádmio mantém uma contribuição maior desse tipo de defeito [121,130–132]. Em específico, o ZnO 400 °C apresenta um centro de emissão verde, ou seja mais deslocado para um menor comprimento de onda indicando que as transições relacionadas a vacâncias de oxigênio sofrem supressão, enquanto o ZnCdO 400 °C possui centro de emissão no amarelo, sendo essa contribuição relacionada aos defeitos de oxigênio [133].

Além da dopagem e/ou incorporação de outros elementos metálicos, que é em geral a primeira escolha para a tentativa de controle da emissão já realizada por vários/alguns grupos [134–138] e que é um método que se mostra eficiente para modular a fotoluminescência IR-vis [139], houve a necessidade de investigar se existe influência dos defeitos ligados à superfície, uma vez que este tipo de efeito é especialmente importante em nanopartículas, uma vez que a relação superfície/volume é enorme [26], e à essa temperatura o material mantém-se em forma de nanopartículas. O aumento da razão da área superficial em relação ao volume, à medida que as dimensões das partículas diminuem podem se tornar tão ou mais relevantes que

aqueles que estão no seu interior. Assim, as imagens obtidas para o ZnO 400°C e ZnCdO 400°C por MEV estão apresentadas desde a Figura 65 à Figura 68.

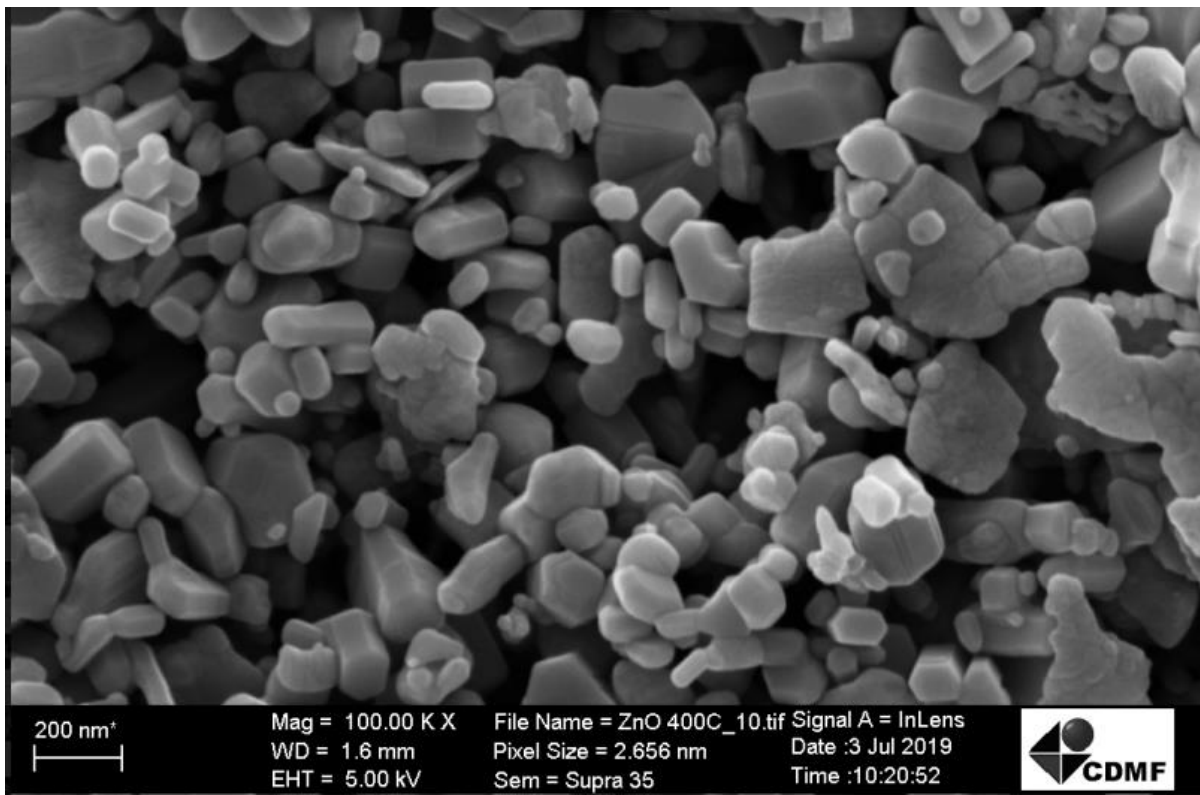


Figura 65 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 400 °C.

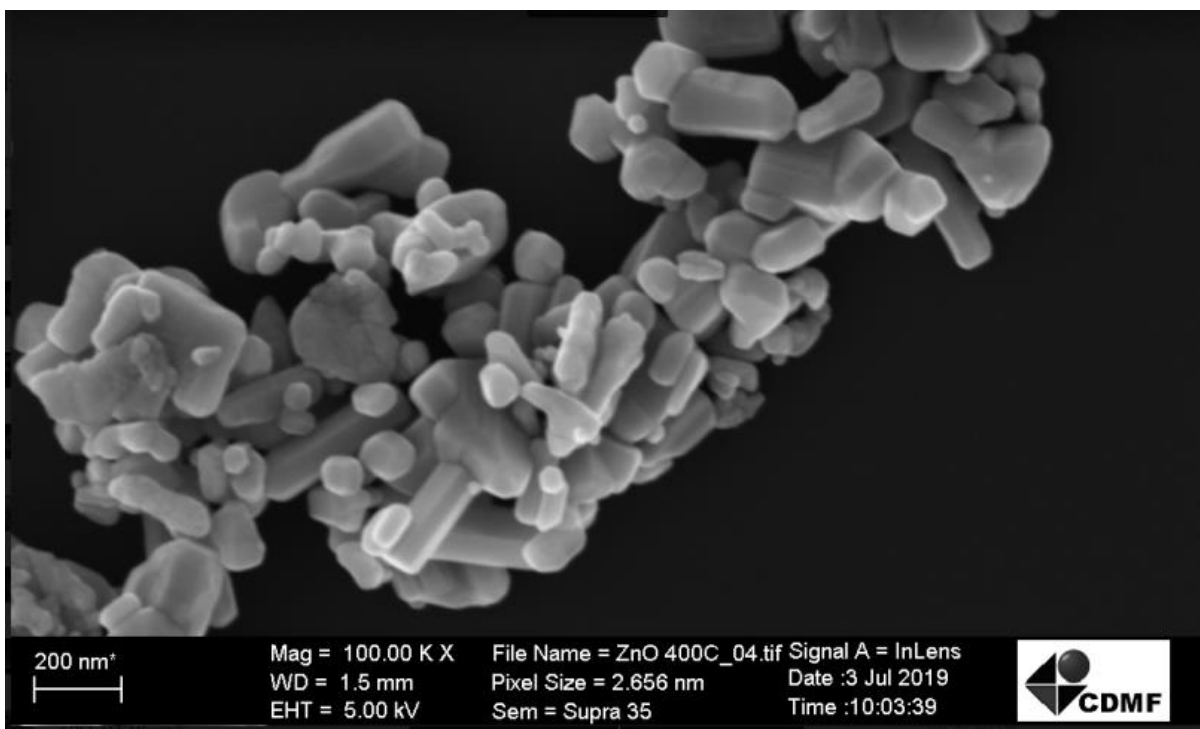


Figura 66 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 400 °C.

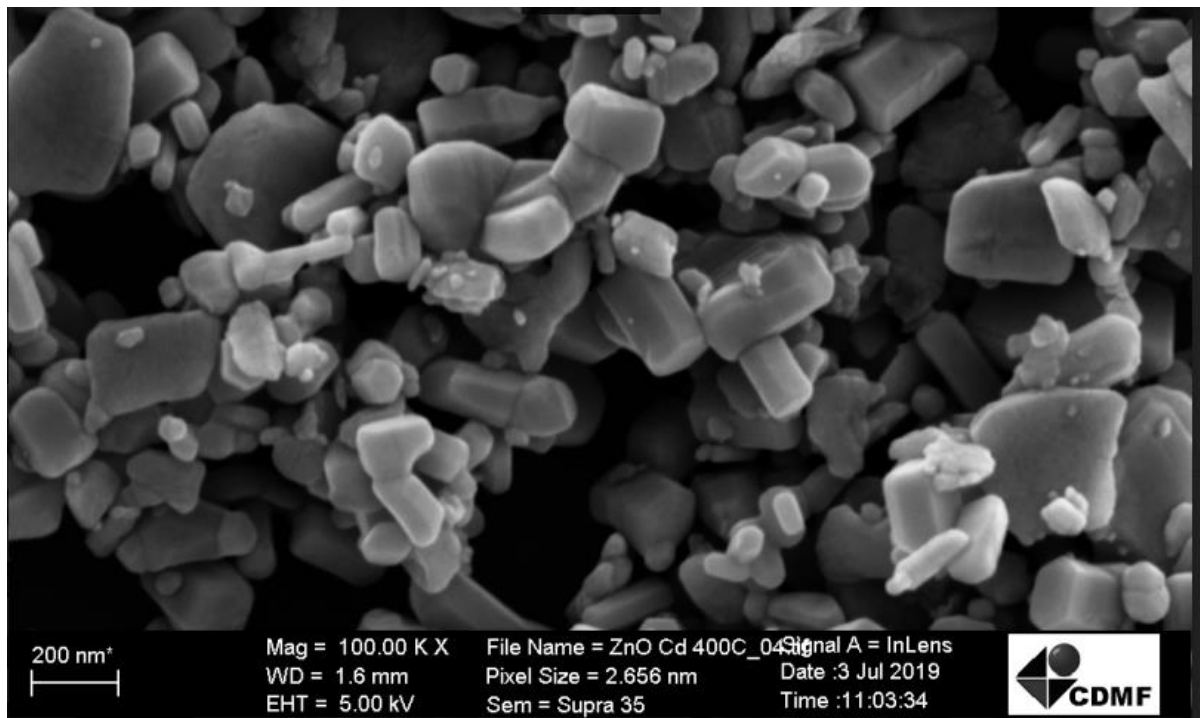


Figura 67 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 400 °C.

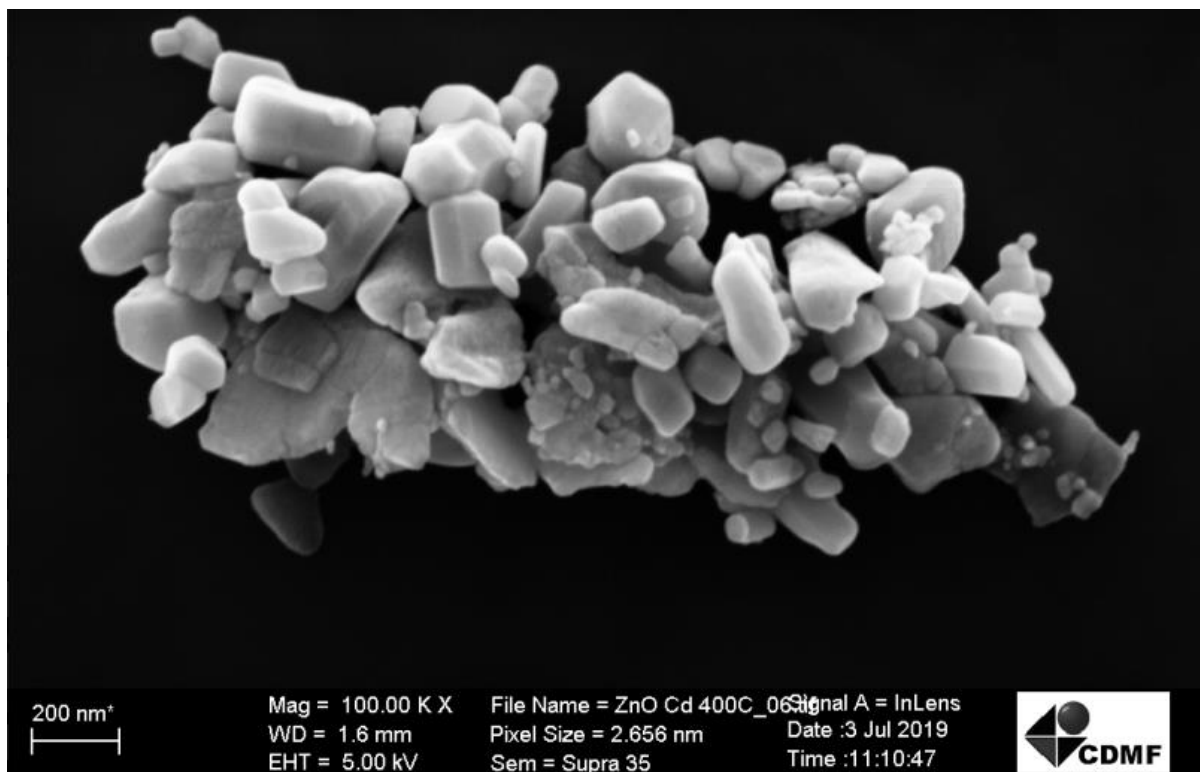


Figura 68 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 400 °C.

A morfologia do precursor ZnO puro (moído por 5 horas sem aquecimento) é composta por partículas com formas prismáticas e muitas estruturas de superfície (100), que são os planos correspondem à valores menores de energia de superfície, apresentado na Figura 69 e Figura 70. Para analisar as imagens do MEV, as morfologias dos cristais, utilizamos como base os estudos publicados que consideram a construção teórica de Wulff obtida através dos valores das energias de superfície relatadas por Na e Park [140]. Inicialmente, o cristal Wulff mostra cinco superfícies expostas. A estrutura simulada representa a morfologia típica no vácuo [140]. Esse estudo nos mostra possíveis valores de energia associados ao plano de predominância de acordo com a morfologia do material apresentados pela Figura 71.

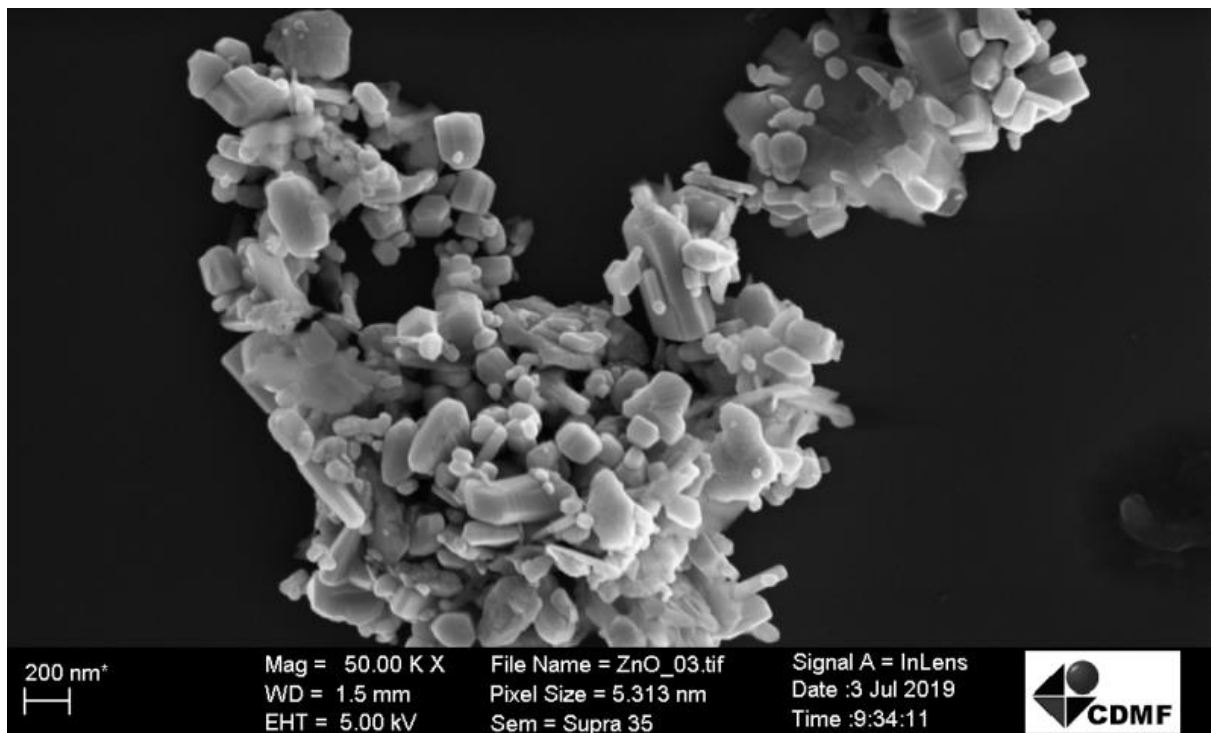


Figura 69 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO puro (moído por 5 horas).

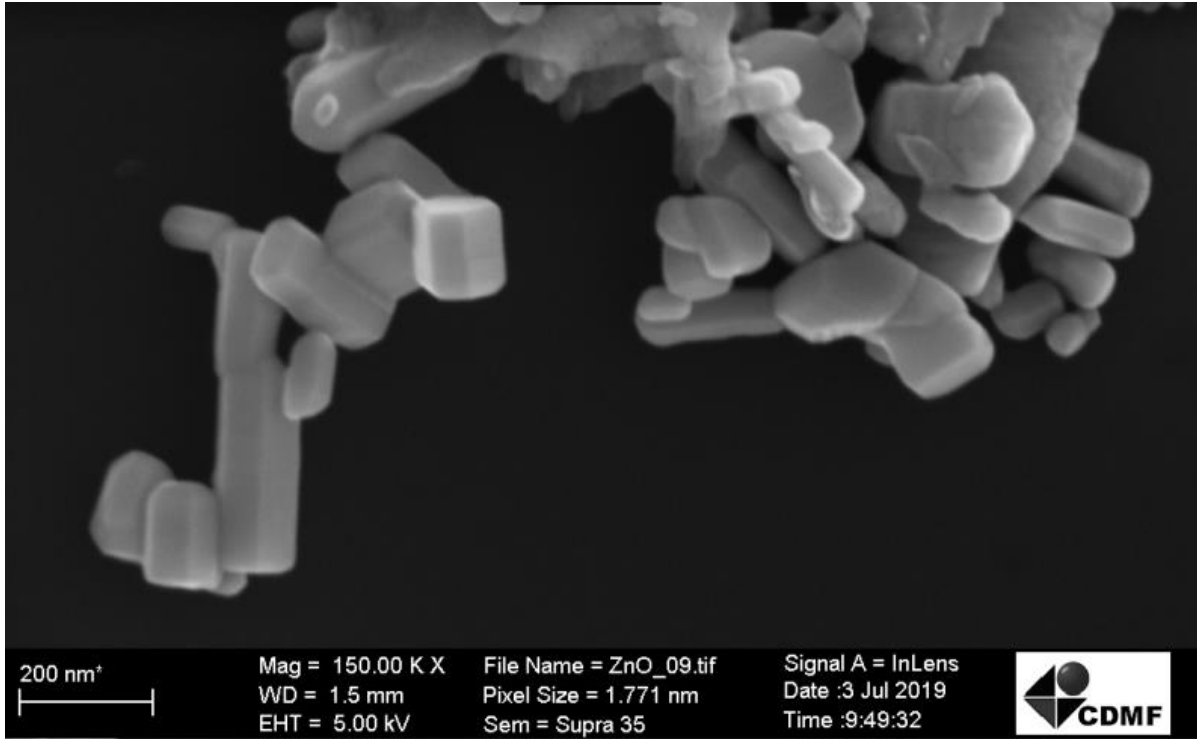


Figura 70 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO puro (moído por 5 horas).

G. Byzynski et al. / Materials and Design 120 (2017) 363–375

3

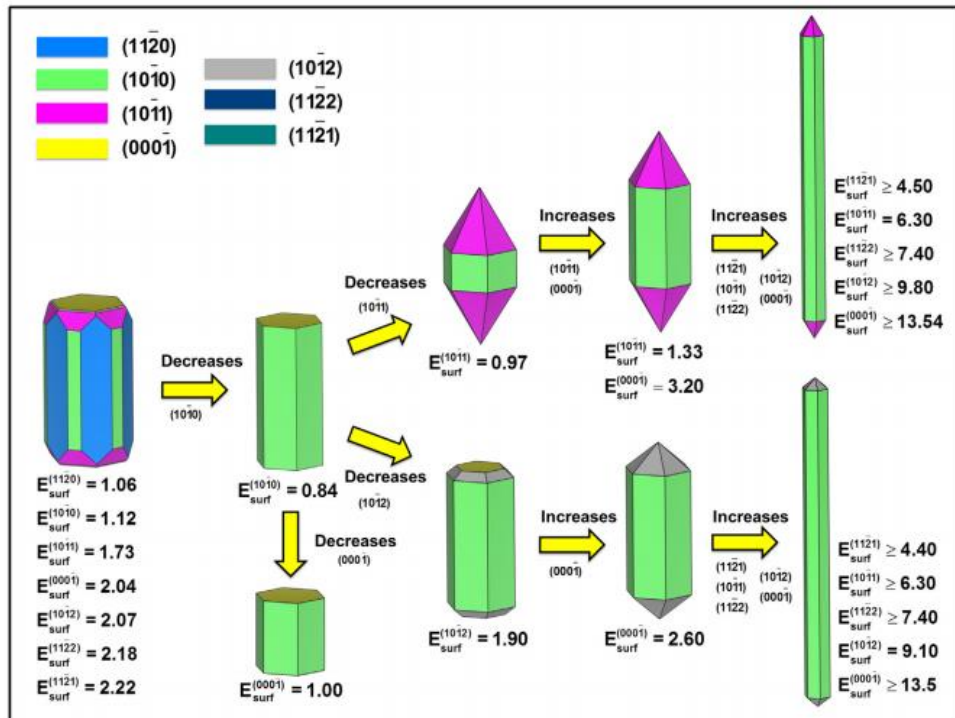


Fig. 2. Crystallographic structure and morphologies of ZnO with crystal planes (110), (100), (101), (001) (102), (112) and (111). Surface energy is in joule per square meter.

Figura 71 — Possíveis morfologias para o ZnO e os valores de energia de superfície. Fonte: Imagem retirada da referência [140].

Por outro lado, as imagens das amostras ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C são compostas por estruturas que apresentam diferentes valores de energias relacionadas a superfícies, isto é, existem estruturas que apresentam mais alguns tipos de planos em relação a outros. Simulamos alguns planos (os que aparecem majoritariamente) no software Vesta para auxiliar na compreensão da consequência do excesso de algum tipo específico de plano na estrutura.

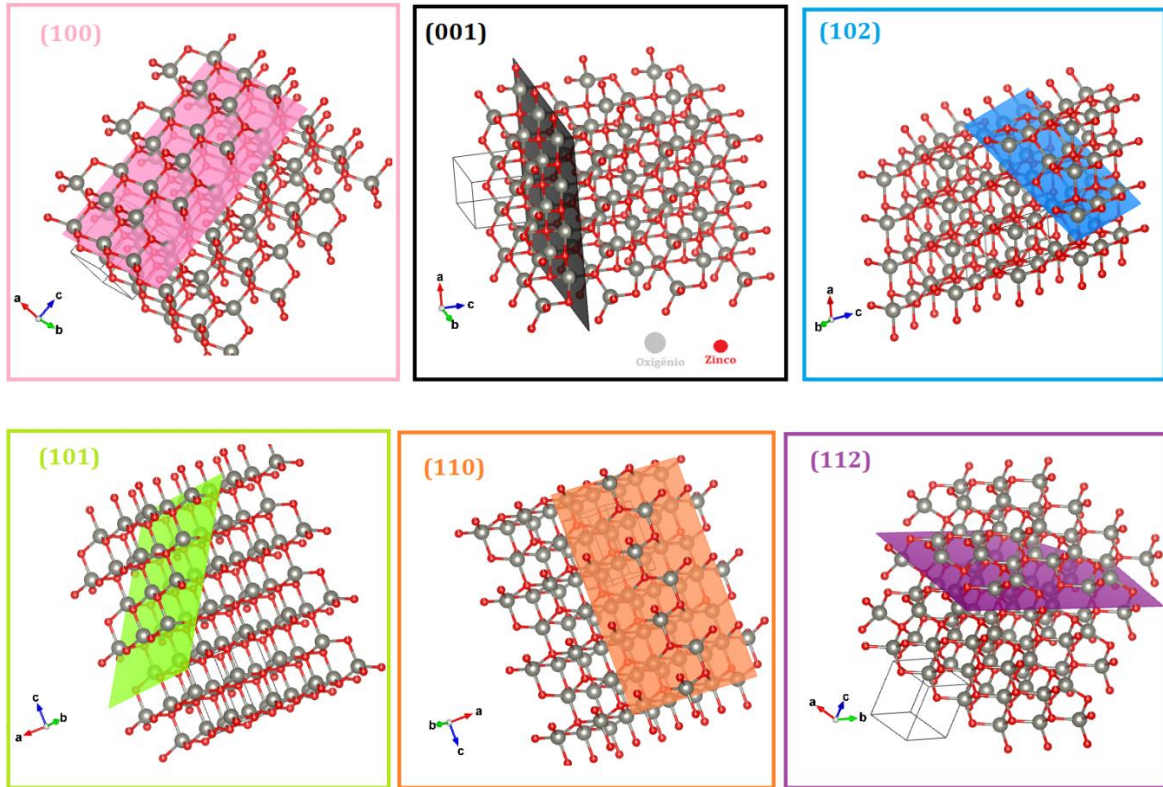


Figura 72 — Simulação dos planos possíveis na estrutura *wurtzita* de ZnO.

Através dessas análises e constatando a simetria polar do ZnO [141], pelas imagens os planos predominantes tanto em ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C são os planos (1 0 0) e (0 0 1). O comparativo entre as imagens obtidas por MEV, também mostrou presença dos planos (1 0 2) para o ZnCdO 400 °C em relação à ZnO 400 °C. Ou seja, além dos planos relativos à estrutura do ZnO sem tratamento térmico os quais são os de menor energia superficial (1 0 0), há a presença de estruturas que remetem ao plano (0 0 1) faz com que haja aumento na energia superficial e o plano (1 0 2) também está associado à maiores valores de energias superficiais.

E devido a simetria polar do ZnO, mesmo que os planos (0 0 1) que possuem terminação em Zn e os planos (0 0 -1) com terminação em O, percebe-se que estão associados a possíveis lacunas na rede do ZnO. Assim, conclui-se que há o aumento de defeitos e

consequentemente o aumento dos planos formados faz com que haja maior contribuição da energia superficial, as quais podem acarretar em mudanças nos efeitos de fotoluminescência.

Para as amostras de ZnO 400 °C e ZnCdO 400 °C esses estudos revelaram que o deslocamento da emissão para menores comprimentos de onda está relacionado a defeitos que estão relacionados à efeitos de superfície, induzidos tanto pelo tratamento térmico quanto pela dopagem.

5.3.2 ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C

A Figura 63 a) mostra que o comportamento é muito distinto para as amostras tratadas a 700 °C, em que o centro de emissão se desloca diferentemente de acordo com o regime de temperaturas. Para ficar mais evidente a comparação, a Figura 73 mostra o comportamento das amostras ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.

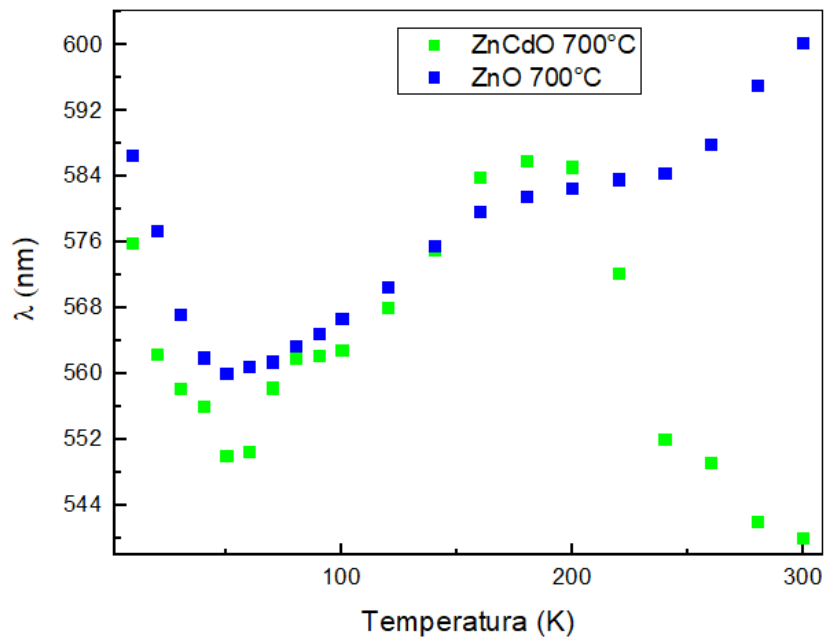


Figura 73 — Centro de emissão visível (λ) em função da temperatura para as amostras: ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C.

As amostras ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C a 9 K apresentam o centro de emissão localizado em 576 nm e 586 nm respectivamente e até 50 K existe um comportamento de deslocamento para menores comprimentos de onda. A partir de 50 K até aproximadamente 180 K ambos os centros de emissão se deslocam para maiores comprimentos de onda. E a partir de 180 K as amostras se deslocam para lados opostos, enquanto a amostra ZnO 700 °C

continua com o centro de emissão se deslocando para maiores comprimentos de onda, a amostra ZnCdO 700 °C apresenta o centro de emissão se deslocando para menores comprimentos de onda, sendo esses em 300 K localizados em 540 nm e 600 nm, respectivamente.

Para verificar se há influência de efeitos de superfície para esse material, também foram feitas as imagens através da microscopia eletrônica de varredura apresentadas nas amostras de ZnO tratadas à 700 °C.

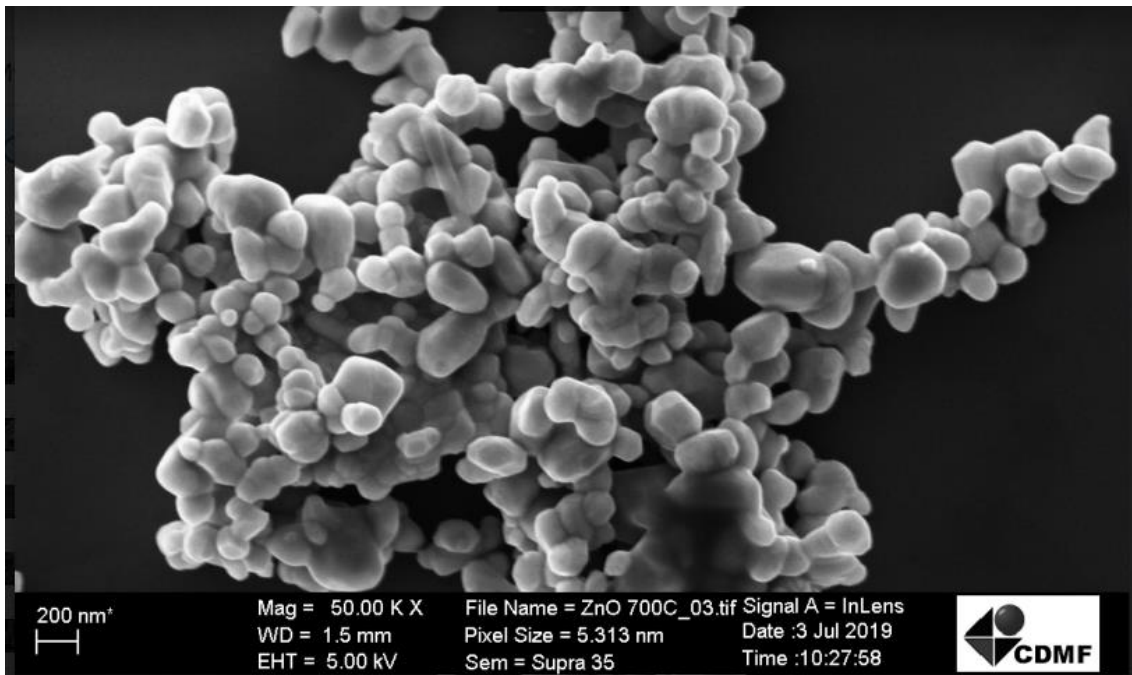


Figura 74 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 700 °C.

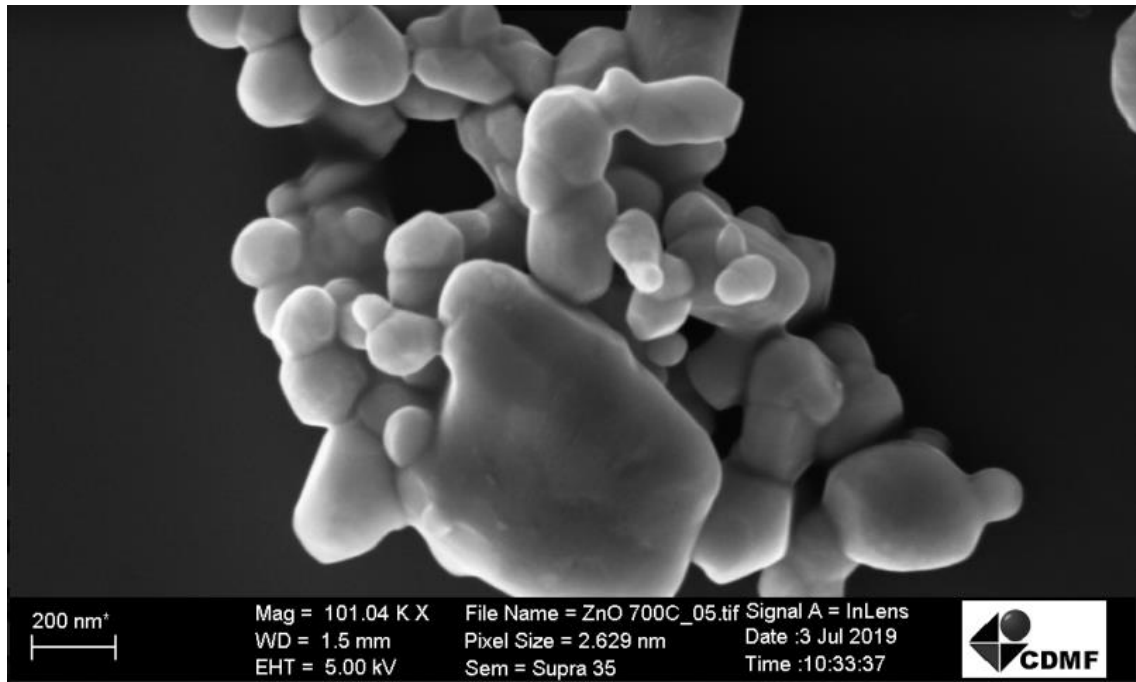


Figura 75 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO 700 °C.

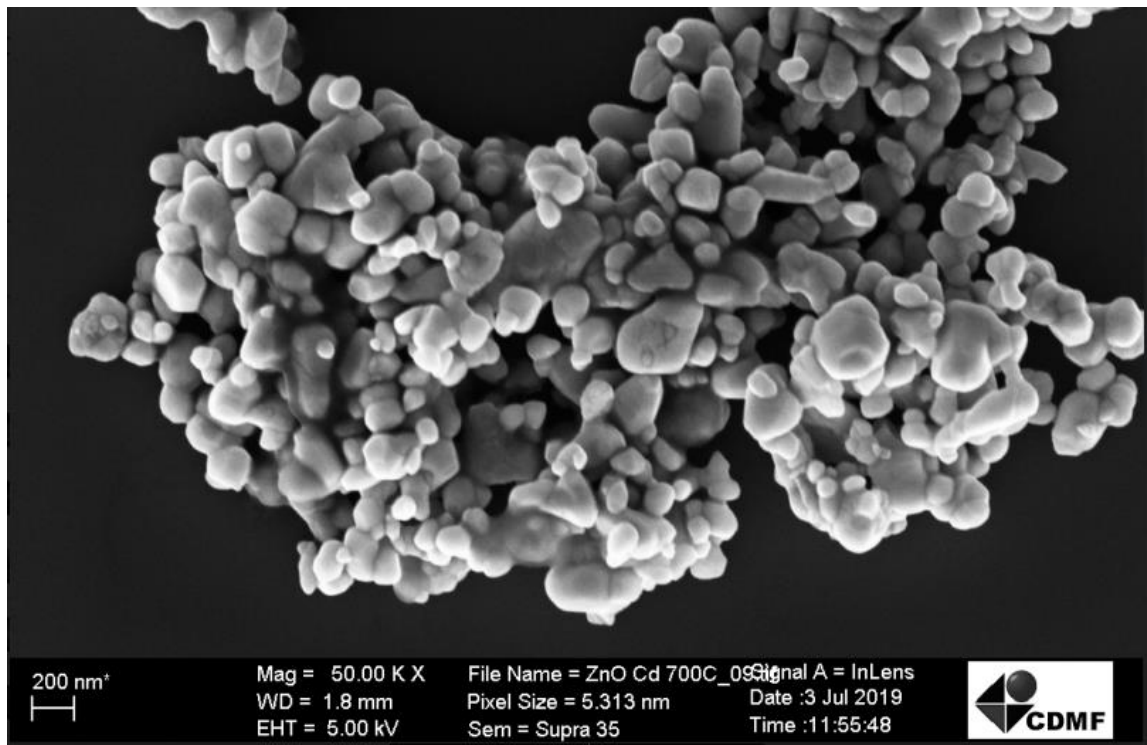


Figura 76 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 700 °C.

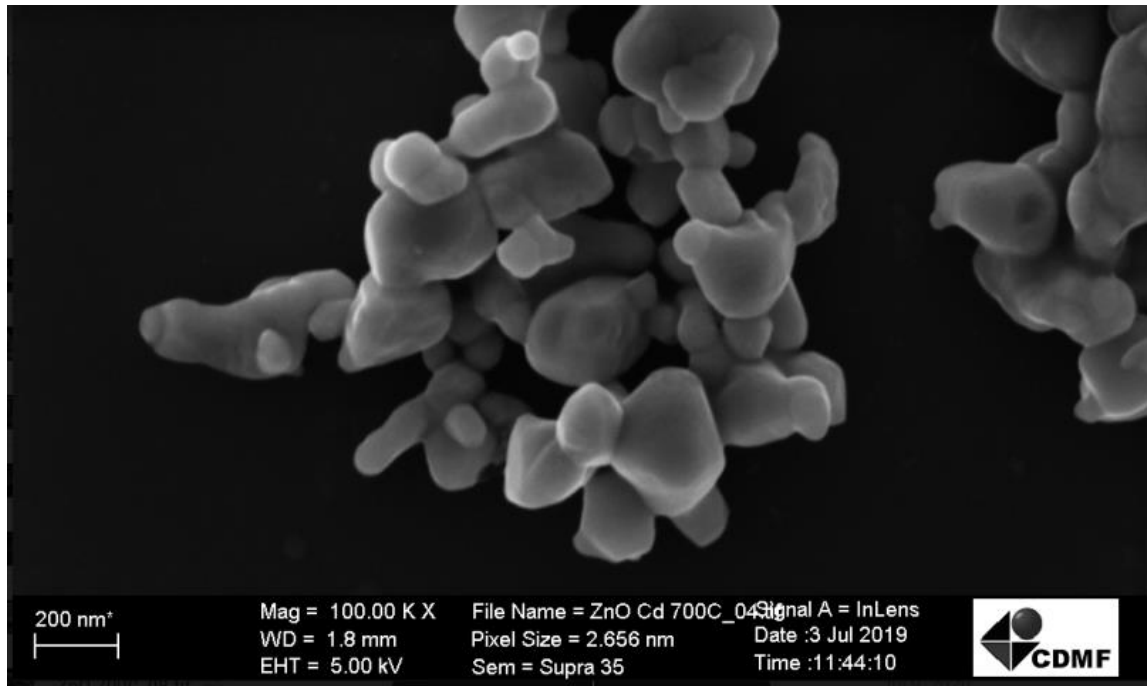


Figura 77 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnCdO 700 °C.

Nas imagens das amostras ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C não é possível distinguir as formas das estruturas devido à temperatura de tratamento térmico ser mais alta, a superfície parece ter a mesma forma que indica início de sinterização devido a formação de gargalos e superfícies arredondadas, não apresentam superfícies regulares e planos facilmente perceptíveis. Existe uma diminuição dos efeitos que estão relacionados à diferença de estruturas que compõem as amostras, não sendo possível diferenciá-las, não há planos definidos, deste modo não há efeito de energia relacionadas predominantemente às superfícies de alguns dos possíveis planos atômicos. Para essas duas amostras ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C a morfologia é muito semelhante (sem planos definidos), assim os efeitos eletrônicos relacionados às superfícies são os mesmos e, qualquer diferença na fotoluminescência, deve ser apenas devido aos efeitos internos.

Para amostras tratadas a 700 °C o comportamento esperado seria de portadores bem comportados, pois altas temperaturas tendem a induzir o processo de cristalização do material, pelas nossas análises, conseguimos verificar que a amostra ZnO 700 °C representa bem o comportamento de *bulk*, quando comparamos Figura 63 b) e Figura 63 c) com a Figura 59 e a Figura 60 - uma vez que o comportamento do *gap* é mantido. Então, a amostra ZnO 700°C tem o comportamento característico do que é esperado para o ZnO *bulk*, isto é, a maioria dos portadores localizam-se na banda de condução em relação aos portadores localizados nos defeitos [44,122].

Também esperávamos comportamento similar para as amostras ZnCdO 700 °C, mas percebe-se que para temperaturas superiores a 180 K, o centro de emissão desloca-se para menores valores de comprimento de onda, indicando que os defeitos associados à essa mudança estão relacionados principalmente a dopagem do material, uma vez que não há efeito de energia relacionadas superfícies para as amostras tratadas a 700 °C.

Então, a temperatura de 700 °C induz a cristalização do ZnO puro, embora exista uma variância entre as intensidades das transições relatadas (5 emissões), há um deslocamento no sentido para o vermelho. E por outro lado, a 700 °C nota-se que a dopagem acaba induzindo a redução dos defeitos associados a oxigênio.

Comparando os resultados entre as amostras tratadas termicamente com diferentes temperaturas, notamos que os materiais semicondutores ZnO 400 °C, ZnCdO 400 °C, ZnO 700 °C e ZnCdO 700 °C mostraram que à temperatura ambiente possuem emissão no espectro visível ampla e com o centros de emissão no alcance (range) do azul-verde à amarelo-vermelho, ou seja, com uma ampla faixa de emissões visíveis. Existe grande diferença entre os resultados ópticos das amostras relacionados ao método de síntese. De modo geral, percebe-se que as amostras produzidas à 400 °C possuem principalmente influência dos efeitos de superfície, sendo a dopagem um “efeito secundário” para o deslocamento de emissão. Já as amostras produzidas a 700 °C, podemos relacionar as emissões principalmente ao processo de dopagem, uma vez que o tratamento térmico diminui esse tipo de efeito consideravelmente (induz cristalização).

5.3.3 Conclusões da seção 5.3

A partir da síntese utilizando o de método de mecano-síntese foi possível produzir o material semicondutor ZnO puro e dopado (de estrutura *wurtzita* de grupo espacial *P63mc* sem a formação de segunda fase) indicado pelas medidas de difração de raios X. As características estruturais permanecem as mesmas, fazendo com que a matriz de ZnO seja preservada, o que garante que todas as outras propriedades que tornam esse material semicondutor muito atraente para aplicações. Outra evidência de que corrobora com o fato da matriz ser preservada, é que os gráficos de energia de *gap* (UV) pela temperatura indicam que as principais propriedades eletrônicas (estrutura de banda e espectro eletrônico) não são afetadas pelo processo de síntese, e seguem o padrão de Varshni.

Os espectros de fotoluminescência nos indicaram que a emissão no ultravioleta é característica do ZnO e a emissão do visível é larga e composta por 5 elementos espectrais

que apresentam respostas distintas com a temperatura. À temperatura ambiente (300 K) o centro de emissão dos espectros de fotoluminescência apareceu entre 520 nm e 600 nm, ou seja, uma ampla faixa de emissão que pode ser explorada conforme a necessidade de aplicação do material.

As micrografias mostraram que o processo de síntese conduziu a partículas com morfologias bastante distintas, principalmente indicando que o tratamento térmico influencia muito nos tipos de estruturas formadas, sendo que as amostras à 400 °C possuem partículas nanoestruturadas, enquanto as amostras tratadas à 700 °C apresentam indícios de cristalização. Isso faz com que as temperaturas de processamento adotadas nas sínteses sejam fundamentais para determinar quais tipos de efeitos predominam sobre a amostra.

De maneira geral, o método de síntese que foi aplicado provou ser eficiente no controle da emissão de luz na faixa vis-IR, mais do que isso através do ajuste de alguns parâmetros durante a síntese é possível sintonizar a emissão do visível em um intervalo. Nas amostras com tratamento térmico à 400 °C predominam efeitos de superfície, e se comparadas, nota-se que o efeito de dopagem também induz ao aumento da energia superficial na estrutura. Nas amostras com tratamento térmico à 700 °C, evidencia-se que a diferença nos deslocamentos do centro de emissão estão ligados principalmente à dopagem. Em outras palavras, a morfologia é determinante para as amostras tratadas termicamente a 400°C e a dopagem é determinante para as amostras tratadas termicamente a 700 °C.

5.4 Síntese e caracterização das amostras à base de ZnO produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas

É importante frisar que os nanomateriais possibilitam em especial a investigação dos efeitos de tamanho e dimensionalidade das estruturas sobre as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e estruturais [142,143], as quais são de grande interesse para aplicações. Existe uma dependência entre as diferentes propriedades a serem exploradas e a estrutura, tamanho e forma das partículas, conseqüentemente o método de síntese é fundamental para a escolha do material a ser produzido. A busca pela compreensão dos nanomateriais está ligada, principalmente, a possíveis propriedades que podem ser superiores ou potencializadas nessa escala de tamanho [144]. Nesse contexto, reforçamos o notório destaque do ZnO devido ao grande potencial de utilidade em componentes ou dispositivos eletrônicos, ópticos, eletroquímicos, eletromecânicos fabricados em nanoescala [143]. Esse material pode ser

utilizado em diodos emissores de luz (LEDs), transistores (FETs), sensores químicos/biológicos fotodetectores, nanolasers UV, entre tantos outros [145,146].

O material semicondutor fabricado por diferentes métodos de síntese podem apresentar mudanças sensíveis nas suas propriedades físicas, uma vez que a estrutura cristalina, morfologia e composição podem variar de acordo com o método adotado na preparação. Então, a fim de estudar a mudança nas propriedades do ZnO, preparamos o material por uma rota diferente, que é a rota química ou “*bottom-up*” e futuramente, comparar os efeitos produzidos pelas duas rotas adotadas para produzir o mesmo material, também destacamos que esse aprofundamento deste estudo assim como as análises comparativas com os sistemas produzidos por outra técnica estão ainda em progresso.

O material $Zn_{1-x}Cd_xO$ foi preparado através do método solvotermal assistido por micro-ondas, em que x é a concentração molar em porcentagem do dopante e utilizamos as seguintes concentrações $x = 0.0; 0.005; 0.01$ e 0.05 , nomeadas Z0, Z0.5, Z1 e Z5. Para avaliar as propriedades das amostras preparadas por esse processo de síntese, fizemos medidas como difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção UV-vis e espectroscopia de fotoluminescência.

Os padrões de difração de raios X do material ZnO puro e ZnCdO com diferentes concentrações de Cd são mostrados na Figura 78. Os difratogramas de raios X exibem linhas referentes aos planos de difração do ZnO *wurtzita*, grupo espacial: $P6_3mc$ (JCPDS 36-1451) sem a presença de fases secundárias. Como antes já reportado, na seção 5.2.1, as incorporações de elementos de metal de transição na rede ZnO podem resultar em mudanças nos picos de DRX, por esse motivo analisamos os detalhes da evolução dos picos de DRX para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas.

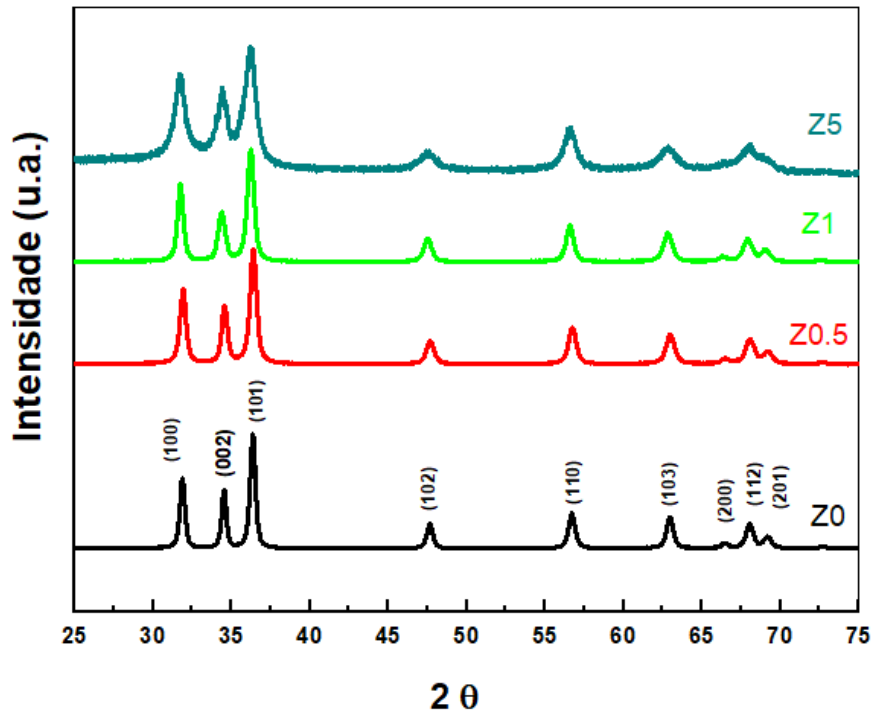


Figura 78 — Difratogramas de raios X para as amostras com diferentes concentrações de dopante, ZnO puro (Z0), $Zn_{99.5}Cd_{0.5}O$ (Z0.5), $Zn_{99}Cd_1O$ (Z1), $Zn_{95}Cd_5O$ (Z5).

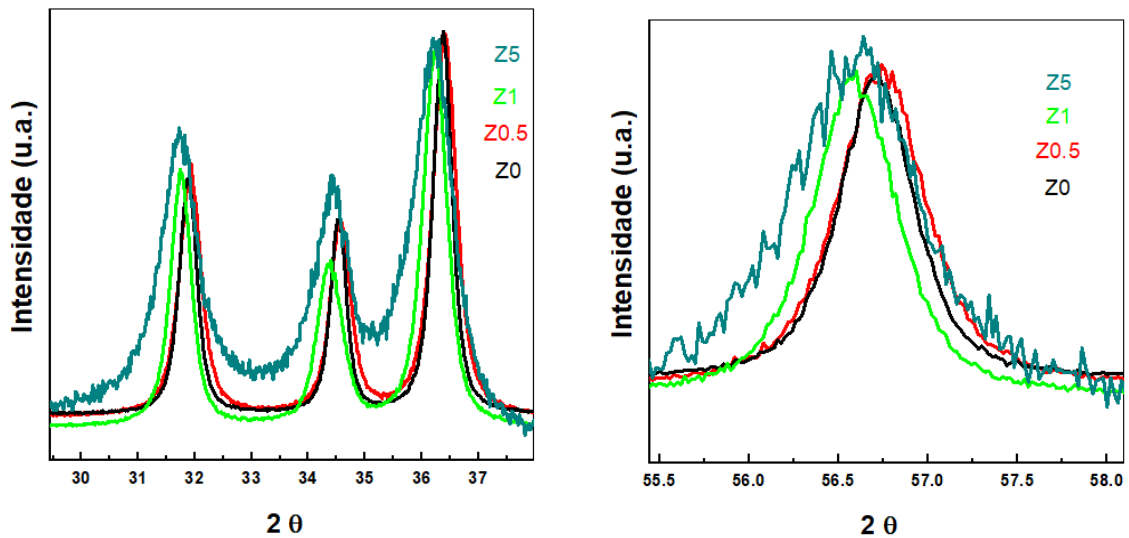


Figura 79 — Comparação da Evolução dos picos dos difratogramas de raios X para as diferentes concentrações de dopante.

Notamos um alargamento da largura de picos nas amostras com Cd em função da concentração de dopante, que é confirmado no detalhamento mostrado na Figura 79 em que os difratogramas foram normalizados em relação ao pico em $2\theta \sim 36.4^\circ$. Adicionalmente, a comparação dos picos de difração mostra um deslocamento para baixos ângulos conforme a concentração de Cd aumenta na estrutura com uma variação entre 0.1° e 0.2° . Como relatamos anteriormente, apesar de mostrar uma tendência, essa variação corresponderia a um

aumento no parâmetro de rede da ordem de 10^{-3} Å. Considerando-se a sensibilidade dos experimentos de difração de raios-X por métodos convencionais, esta pequena diferença não suportaria conclusões quantitativas sobre modificações estruturais de longo alcance. Portanto, concluímos que os parâmetros cristalográficos de longo alcance não são significativamente afetados pela inserção do Cd nessas proporções. Apesar da imprecisão experimental para a determinação da posição dos picos, que é afetada por condições sistemáticas, como a resolução do difratômetro, e também por condições aleatórias como calibração, posicionamento da amostra e variações de temperatura, alterações na forma dos picos e a possibilidade de se obter parâmetros como suas larguras utilizando-se programas de ajustes, oferece um parâmetro mais sensível para analisar modificações estruturais a partir de difratogramas como os medidos.

Notamos que a amostra pura (Z0) em relação à amostra com 0.5% Cd (Z0.5) não apresentou deslocamento mensurável em relação ao centro do pico, mas há um alargamento com a inserção de Cd. Esse resultado poderia ser um indicativo de diminuição de tamanho dos cristalitos ou possivelmente a desordem induzida pela presença de Cd, mesmo que em quantidade muito pequena há possibilidade de causar possíveis modificações na matriz de ZnO. À medida que a concentração de dopante era maior, os picos de DRX se alargaram, e houve o deslocamento para ângulos menores, esse padrão se repetiu para os demais picos.

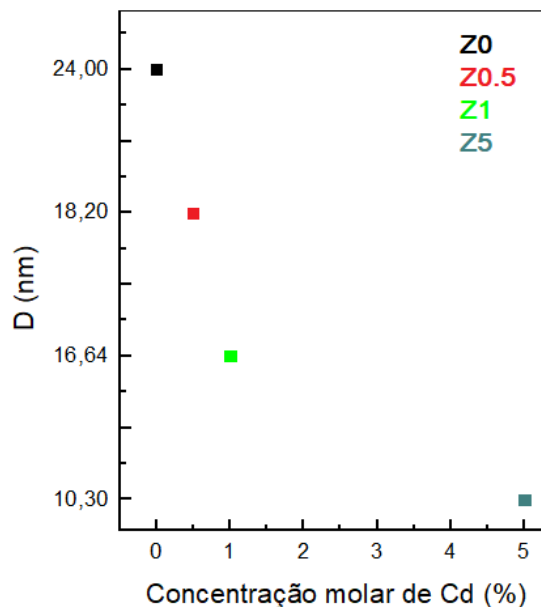
Notamos que as amostras Z0 e Z0.5 possuem o centro dos picos posicionados praticamente nos mesmos ângulos e as amostras dopadas com maiores concentrações de Cd, Z1 e Z5, ficam com os centros mais deslocados para menores ângulos, este resultado corrobora com a presença de Cd na matriz e indica o aumento no comprimento do eixo c devido ao fato dos íons de cádmio (Cd^{2+}) (0.97 Å) serem maiores quando comparados aos íons de zinco (Zn^{2+}) (0.74 Å) [102]. Ao comparar os padrões de DRX, como por exemplo, entre Z0 e Z1, o pico (1 0 0) muda de 31.88° para 31.74° ; o pico (1 1 0) muda de 56.72° para 56.57° , seguindo a tendência esperada.

Para avaliar o valor do tamanho de cristalito (D) das amostras Z0, Z0.5, Z1 e Z5, utilizamos a Equação de Scherrer (Equação 48) que leva em conta a largura meia altura dos picos utilizados como referência, utilizamos os picos (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1) para os cálculos e apresentamos a média entre esses 3 picos.

Tabela 4 — Cálculo do tamanho médio de cristalito para cada uma das amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas.

Amostra	D (nm)
ZnO (Z0)	24.00
ZnCdO:0,5%(Z0,5)	18.20
ZnCdO:1%(Z1)	16.60
ZnCdO:5%(Z5)	10.30

Os cálculos pela fórmula de Scherrer revelam que há uma diminuição do tamanho de partícula em função do aumento de concentração de Cd na matriz de ZnO, esse resultado pode indicar uma possível mudança nas propriedades ópticas desse semiconductor. É importante notarmos na Figura 79 que há um grande alargamento da amostra Z5 em relações as demais e isto acarreta em um menor valor encontrado para D (Figura 80) mostrando que existe mudança estrutural significativa quando aumenta-se a concentração de dopante na matriz, e que o limite de solubilidade de Cd na matriz de ZnO se encontra entre 5% e 10 % de acordo com nossa avaliação na seção 4.4 em que para amostras com 10% de Cd apresenta formações de fases adicionais.

**Figura 80** — Evolução do tamanho de Cristalito em função do aumento da concentração de dopante.

Através da análise se DRX, podemos compreender que a matriz se mantém e provavelmente há modificação nas respostas das propriedades do ZnO em função da dopagem, então, utilizamos a espectroscopia Raman com a linha de excitação $\lambda = 457 \text{ nm}$ e $\lambda = 633 \text{ nm}$ para compreender melhor essas possíveis mudanças físicas, em especial nas

propriedades ópticas. Os modos vibracionais presentes nas amostras foram identificados e representados através da Figura 81 e Figura 82.

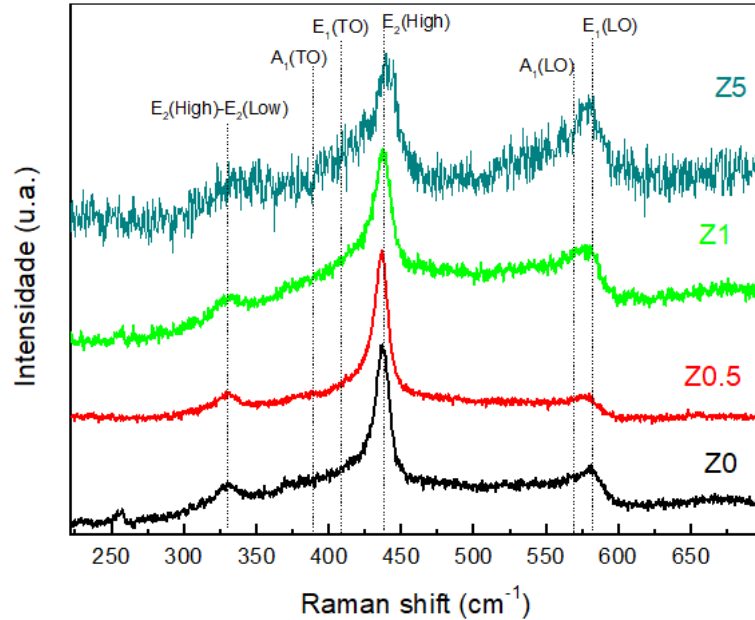


Figura 81 — Espectros Raman das amostras de ZnO pura (Z0) e dopadas com Cd (Z0.5, Z1, Z5) para a linha 457 nm. Os espectros foram normalizados em relação às intensidades de E_2^{high} .

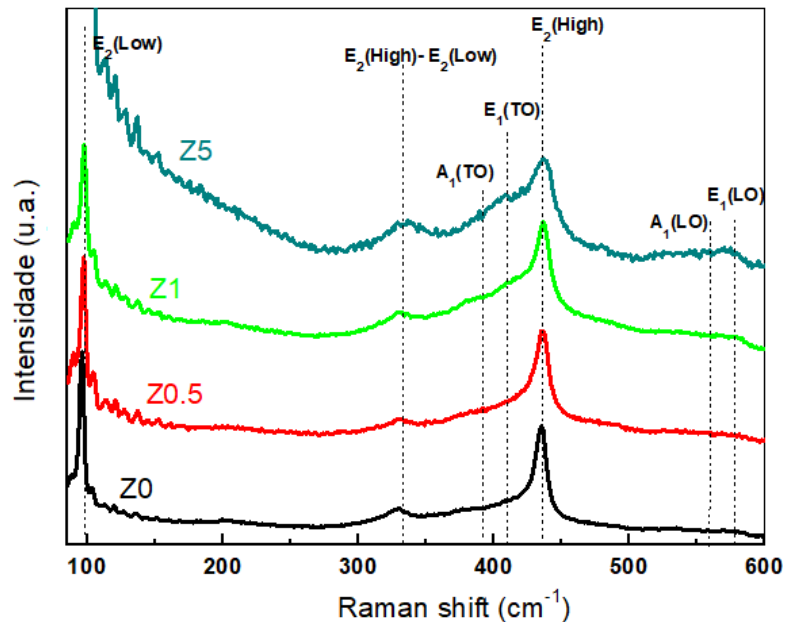


Figura 82 — Espectros Raman das amostras de ZnO pura (Z0) e dopadas com Cd (Z0.5, Z1, Z5) para a linha 633 nm. Os espectros foram normalizados em relação às intensidades de E_2^{high} .

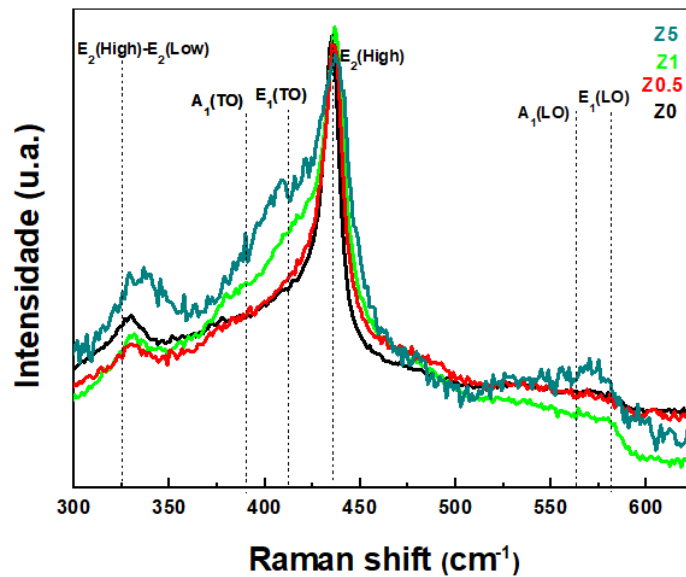


Figura 83 — Comparação entre os espectros Raman para Z0, Z0.5, Z1 e Z5 para linha de excitação 633 nm.

Os espectros Raman mostram que estão presentes apenas os principais modos de vibração associados à estrutura do ZnO em todas as amostras, corroborando com os dados de DRX em descartar a presença de fases secundárias para esse intervalo de dopagem. Conforme já reportados anteriormente (seção 5.1) foram apresentados os modos vibracionais E_2^{high} , $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$. Através da Figura 83 percebemos que ocorre o alargamento de linha dos espectros Raman e em alguns casos o aumento da intensidade relativa de alguns modos, entretanto as amostras ZnO e ZnCdO produzidas pelo método solvotermal assistido por microondas apresentam bandas pouco intensas que emergem na faixa de $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$, mas ainda assim presentes e é importante recordar que estas bandas serem atribuídas ao relaxamento nas regras de seleção devido ao aumento da desordem estrutural que provavelmente está relacionado a redução do tamanho de partícula (seção 5.1) [70,88].

5.4.1 Efeitos ópticos associados à ZnCdO produzido por solvotermal assistido por microondas

Para analisar as propriedades ópticas causadas nas amostras que produzimos através do método solvotermal assistido por micro-ondas bem como o efeito de dopagem, fizemos as

medidas de absorção UV-vis que são apresentadas pela Figura 84. Nota-se que o comportamento dos picos de absorção são mais largos por esse método de síntese e que eles mudam conforme a quantidade de dopante aumenta.

A análise da energia de absorção excitônica para nossas amostras foi obtida a partir da derivada primeira da absorbância [75]. O método foi apresentado através da Figura 85 e os valores obtidos foram apresentados na Tabela 5.

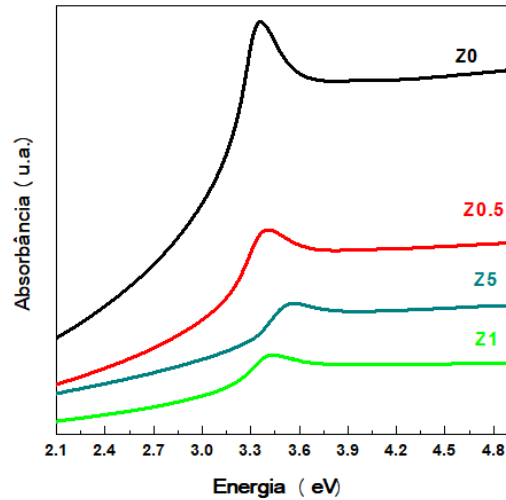


Figura 84 — Espectro de absorção UV-vis para Z0, Z0.5, Z1 e Z5.

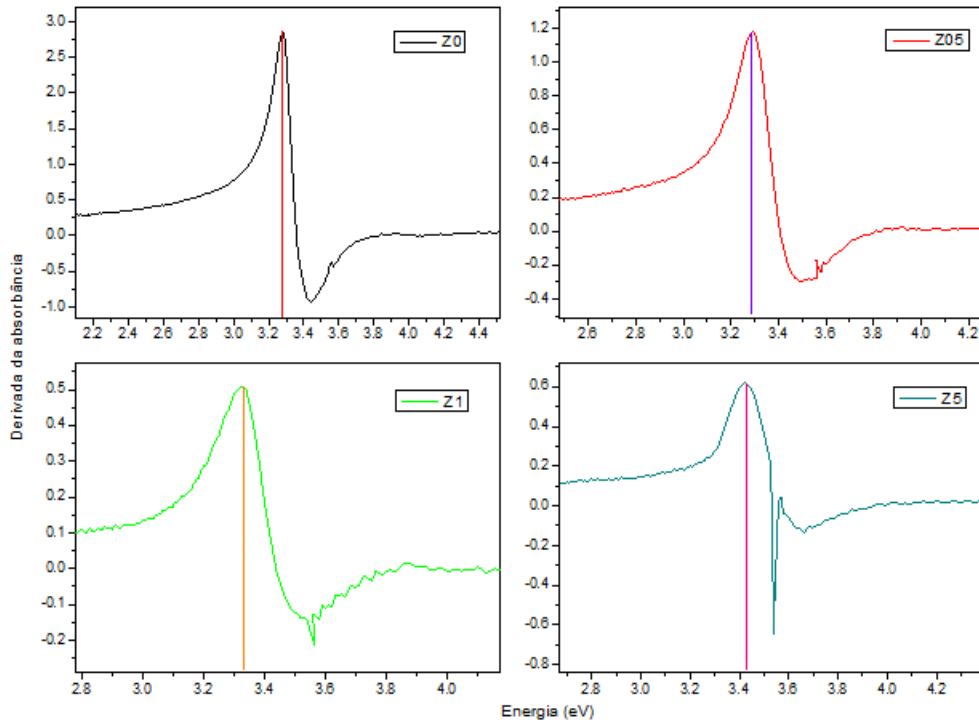


Figura 85 — Primeira derivada para encontrar o valor da energia de absorção excitônica.

Tabela 5 — Valores de energia de absorção excitônica obtidos pelo método da primeira derivada.

Amostra	E_{gap} (eV)
ZnO (Z0)	3.28
ZnCdO:0,5%(Z0,5)	3.29
ZnCdO:1%(Z1)	3.32
ZnCdO:5%(Z5)	3.42

Os espectros de absorção UV-vis mostram que conforme a concentração de cádmio aumenta a energia de absorção excitônica também aumenta, paralelamente com os resultados de DRX podemos notar que a ordem estrutural de longo alcance diminui conforme aumentamos a quantidade de dopante e possivelmente esses efeitos estruturais estão relacionados a essa mudança da energia de absorção excitônica do material, uma vez que esse fenômeno pode estar ligado ao aumento da dificuldade de mobilidade eletrônica em estruturas desordenadas, sendo necessário um maior gasto de energia para que estes tipos de transições ocorram.

Também podemos relatar que as matrizes de ZnO que apresentam maior ordem de tamanho apresentam energia de absorção excitônica menor e quando o tamanho da partícula pode ser comparável ao raio de éxciton, as propriedades ópticas de semicondutores mudam significativamente [147]. A essa comparação podemos atribuir o efeito de confinamento quântico em nanosemicondutores, devido ao fato dos portadores estarem confinados em um espaço muito pequeno, isso faz com que os elétrons e os buracos se movam apenas em um poço de potencial. Paralelamente, pode acarretar no aumento da interação de acoplamento entre elétrons e buracos e o efeito do éxciton confinado fica mais forte e a probabilidade de ligação aumenta [148]. Vale a pena destacar que a ordem de tamanho das amostras produzidas neste estudo são ligeiramente maiores do que a ordem de tamanho do éxciton para o ZnO (~2.34 nm) [92], sugerindo que pode haver confinamento em regime de moderado a forte, uma vez que os tamanhos de cristalito para essas amostras podem estar entre (10 nm- 40 nm). Ademais a Figura 80 mostra que a adição de Cd leva a uma drástica redução dessas dimensões (2.5 vezes) a partir da qual se esperaria uma intensificação desses efeitos.

Para obter mais informações a respeito das dimensões características do sistema produzido pela técnica solvotermal assistido por micro-ondas, fizemos as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens são apresentadas desde a Figura 86 à Figura 94 para as amostras Z0, Z1 e Z5. Pelas imagens notamos que a inserção de Cd altera a estrutura principalmente ao comparar as imagens das amostras dopadas com a amostra pura.

Tentamos estimar a dimensão do tamanho de partícula através da imagem, notamos que realmente a ordem de grandeza é muito pequena variando de 10 nm a 50 nm. Para obter mais precisão neste tipo de análises futuramente serão feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

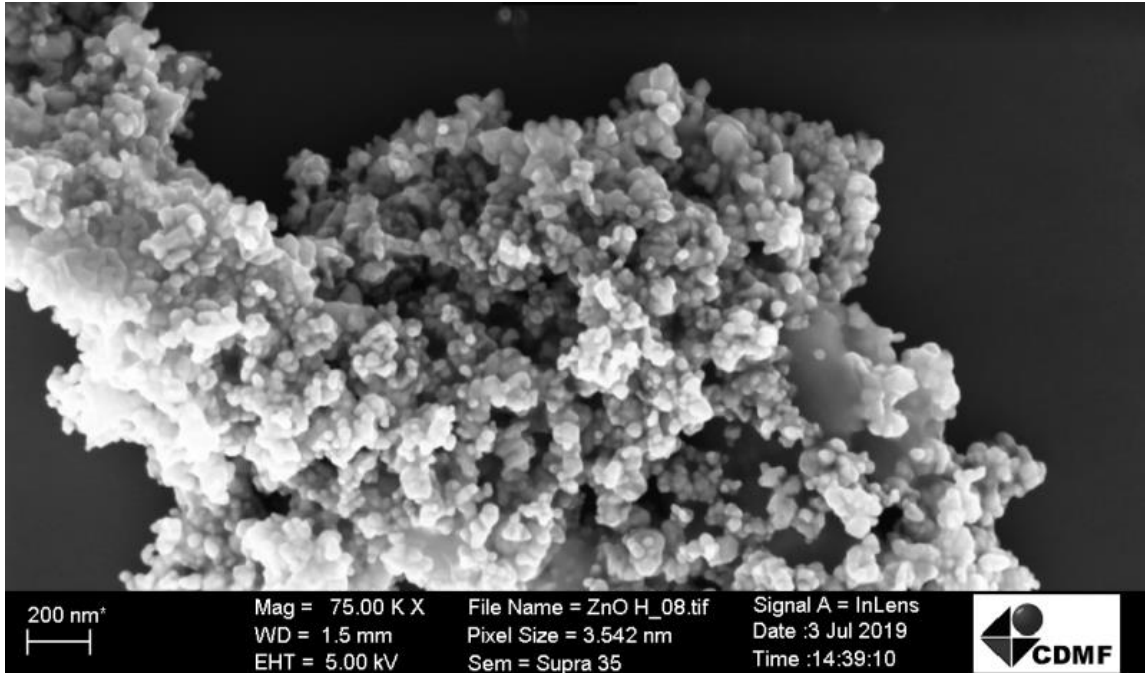


Figura 86 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO (Z0).

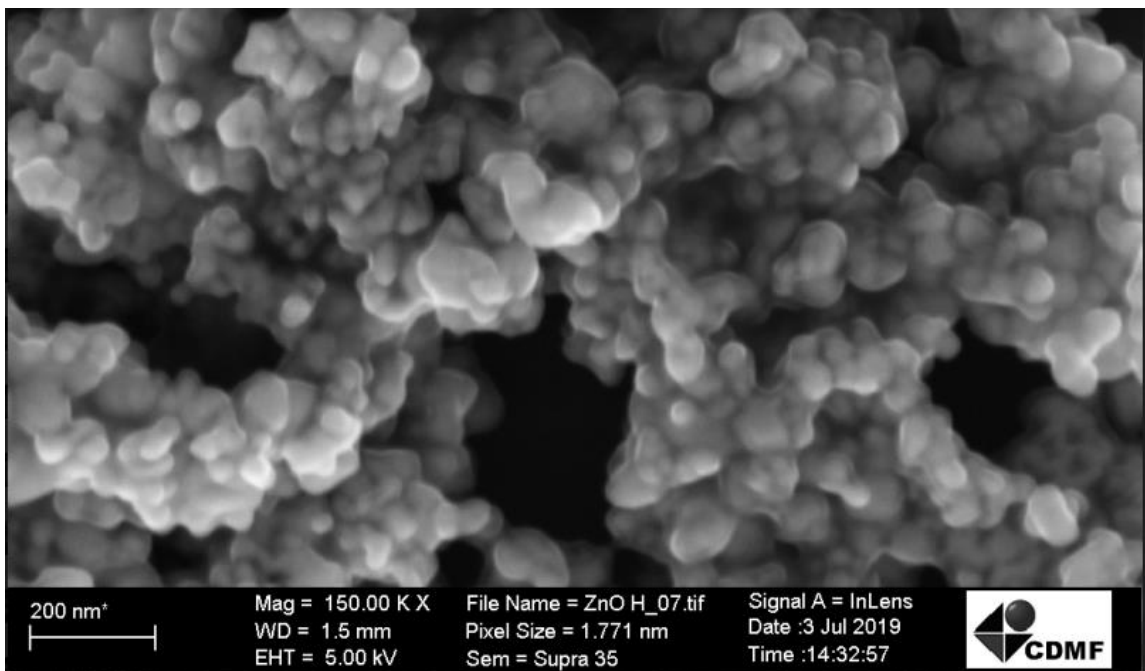


Figura 87 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO (Z0).

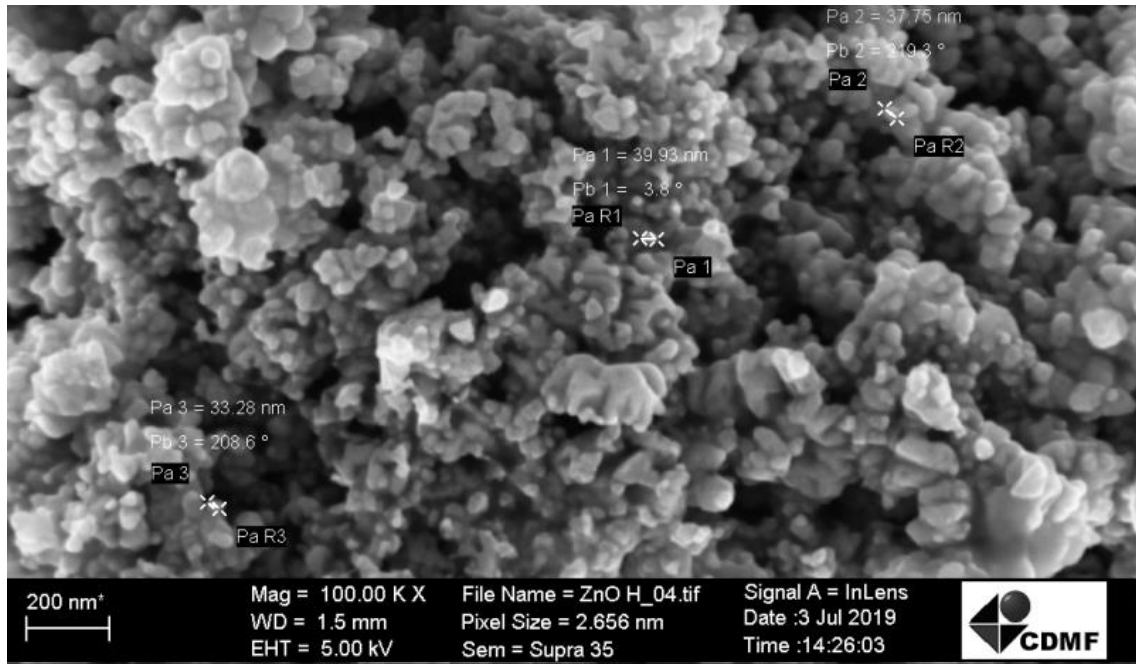


Figura 88 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO (Z0), na imagem são mostradas possíveis dimensões para as partículas.

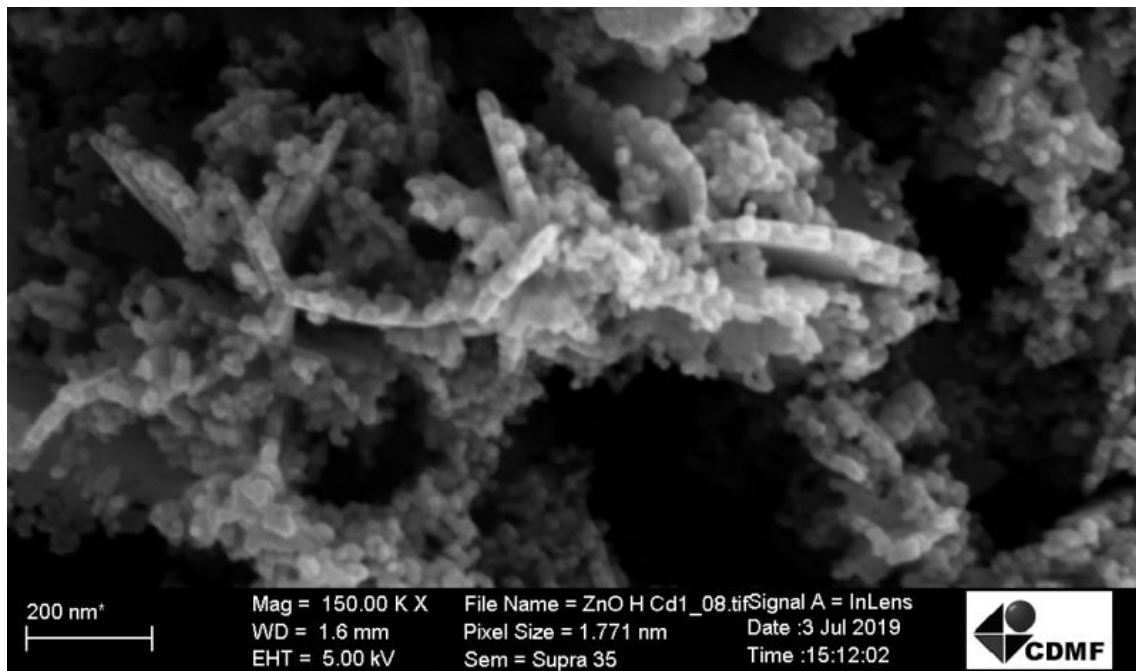


Figura 89 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 1% Cd (Z1).

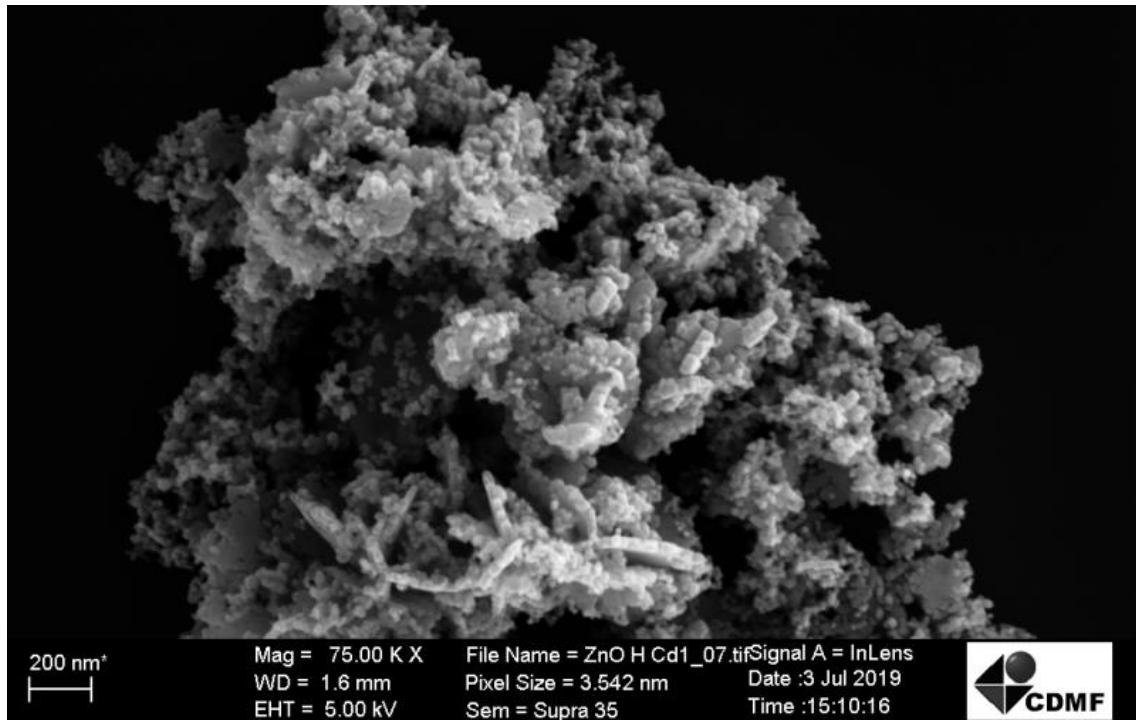


Figura 90 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 1% Cd (Z1).

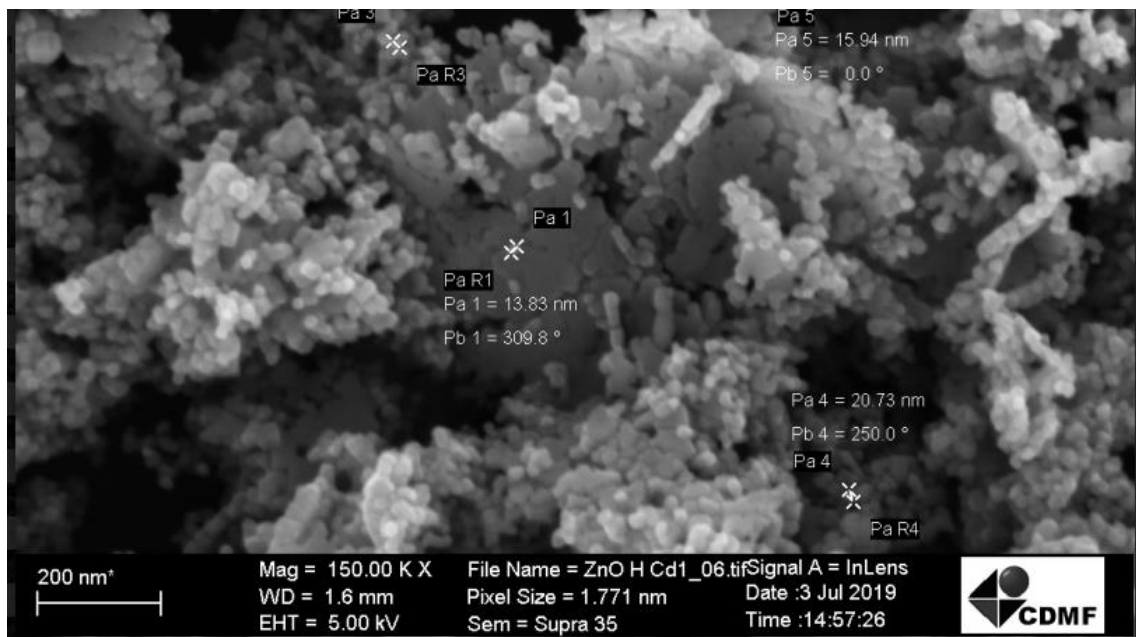


Figura 91 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 1% Cd (Z1), nessa imagem são mostradas possíveis dimensões para as partículas.

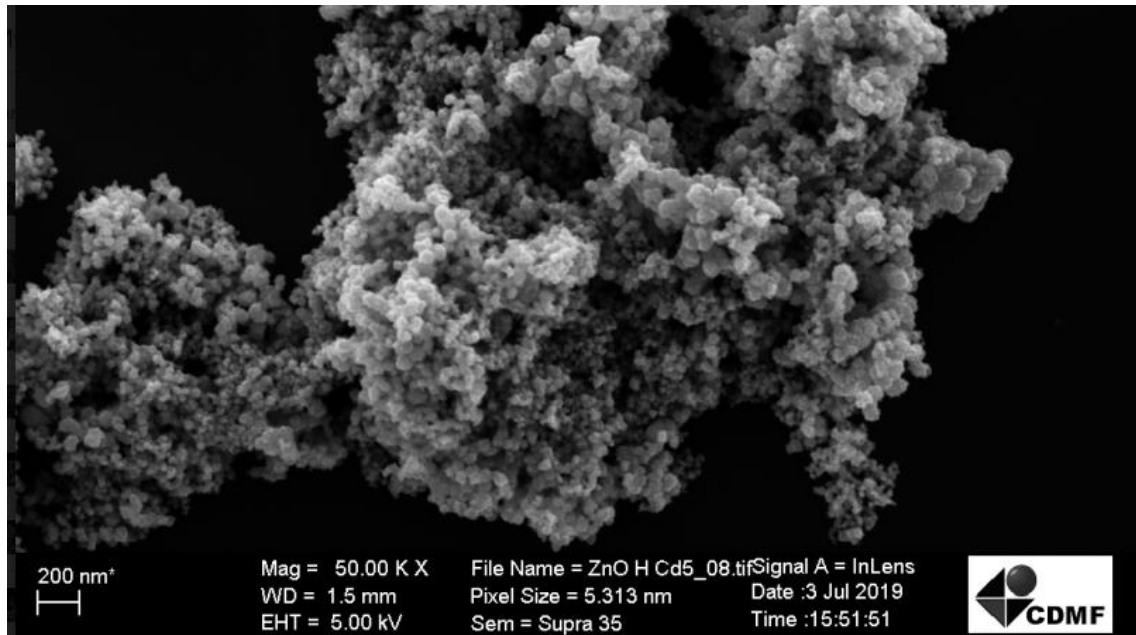


Figura 92 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 5% Cd (Z5).

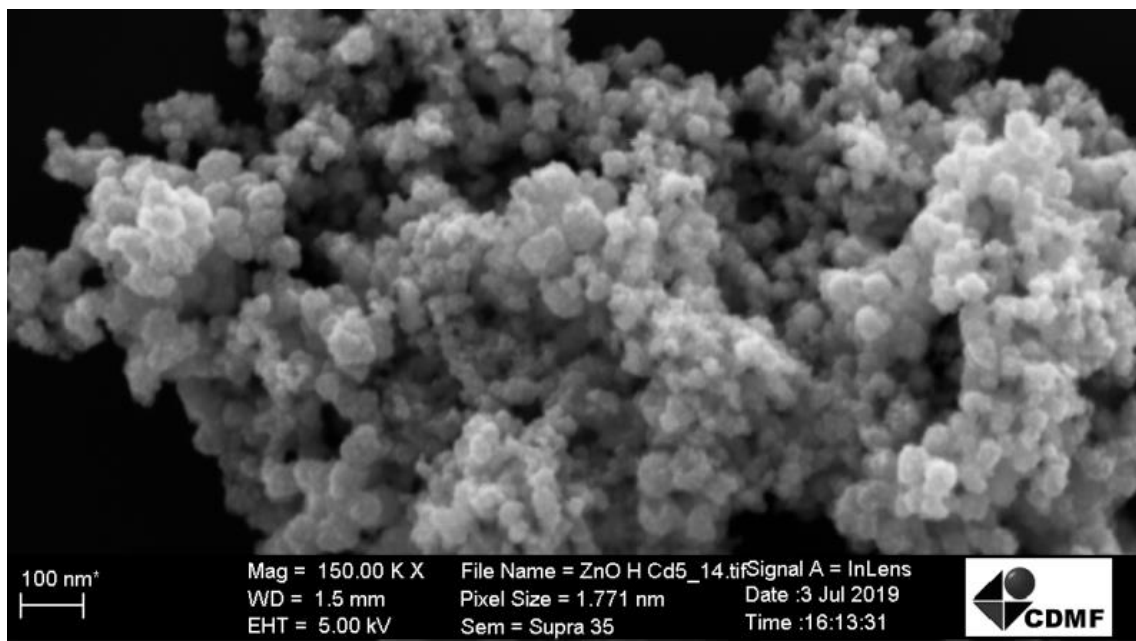


Figura 93 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 5% Cd (Z5).

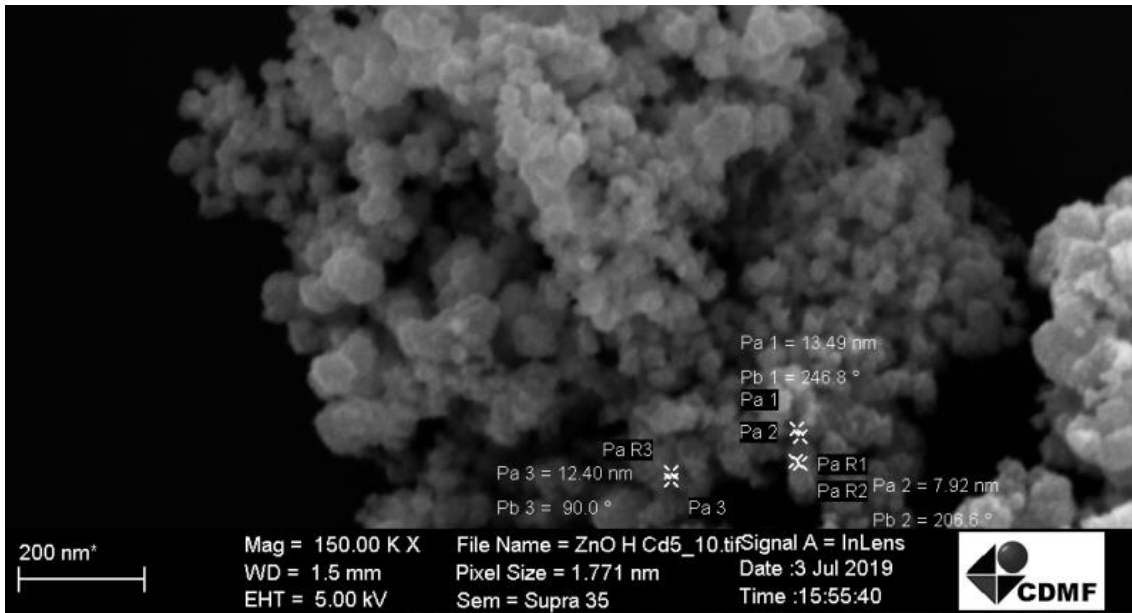


Figura 94 — Imagem obtida por MEV para a amostra ZnO dopada com 5% Cd (Z5).

Para complementar a investigação dos fenômenos ópticos, fizemos as medidas da fotoluminescência em função da temperatura utilizando a excitação 355 nm para as amostras ZnO e ZnO dopado com 1 % e 5 % de Cd. Os espectros de fotoluminescência foram medidos para as temperaturas entre 9 K e 300 K e são apresentados nas Figura 95, Figura 96 e Figura 97. Notamos que existe uma tendência de progressão do centro do pico de emissão da região UV para maiores comprimentos de onda de forma não linear conforme ocorre o aumento de temperatura. O modelo que utilizamos na seção 5.3 considera uma mudança na posição relativa das bandas de condução e valência devido à dilatação dependente da temperatura da rede.

Basicamente, os estudos mostram que o comportamento da emissão para altas temperaturas é aproximadamente linear e no regime de baixas temperaturas, o coeficiente de expansão térmica dos semicondutores é não linear, assim o comportamento de energia na região em que o *gap* está localizado também é não linear [123]. O comportamento de Varshni para as emissões na região ultravioleta assumem comportamentos proporcionais a T^2 . A fim de demonstrar esse comportamento para as amostras produzidas por síntese solvotermal assistido por micro-ondas, apresentamos a evolução do centro de emissão na região UV dos espectros de fotoluminescência através da Figura 98.

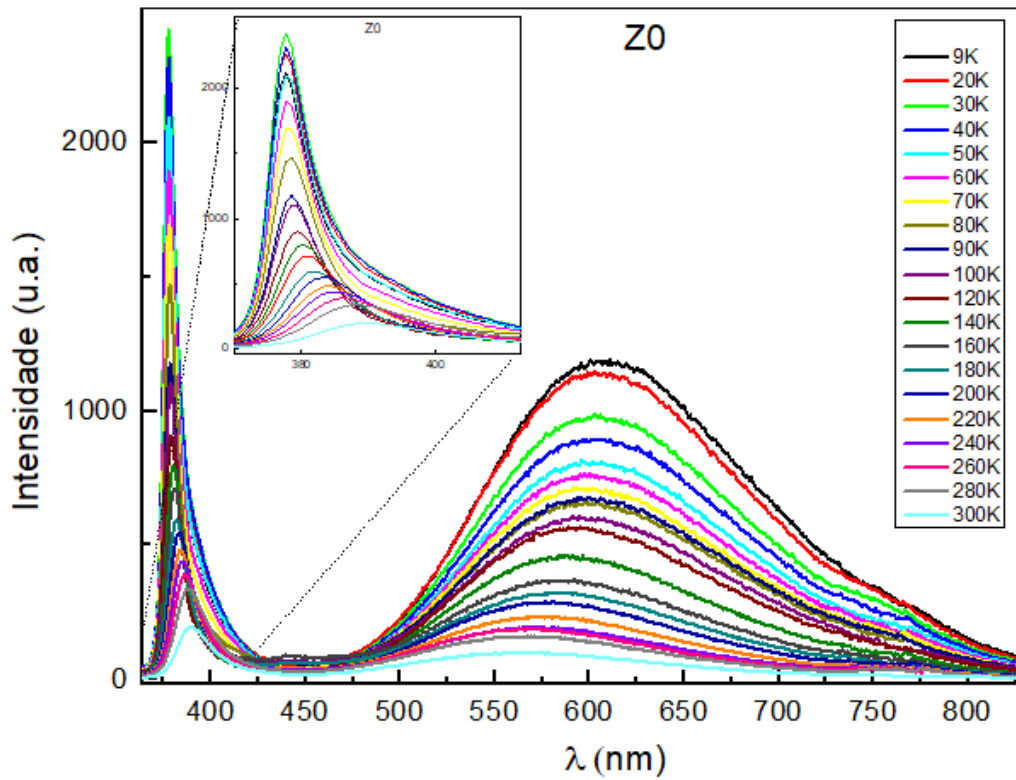


Figura 95 — Espectro de fotoluminescência para a amostra ZnO (ZO) em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.

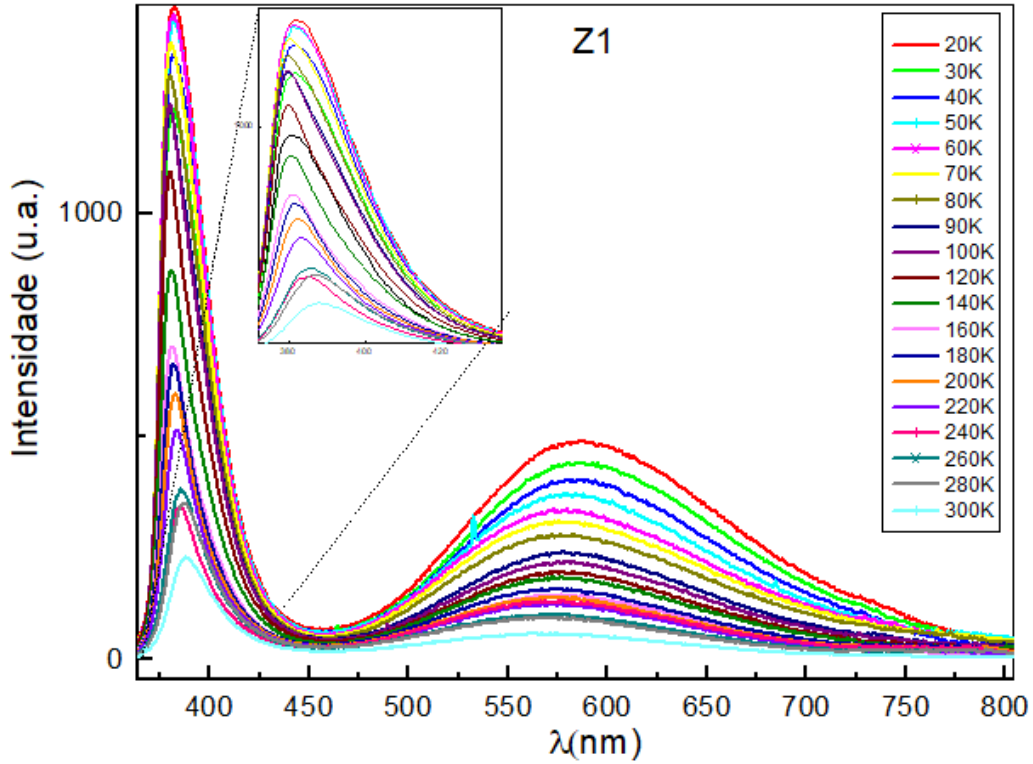


Figura 96 — Espectro de fotoluminescência para a amostra dopada com 1% de Cd (Z1) em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.

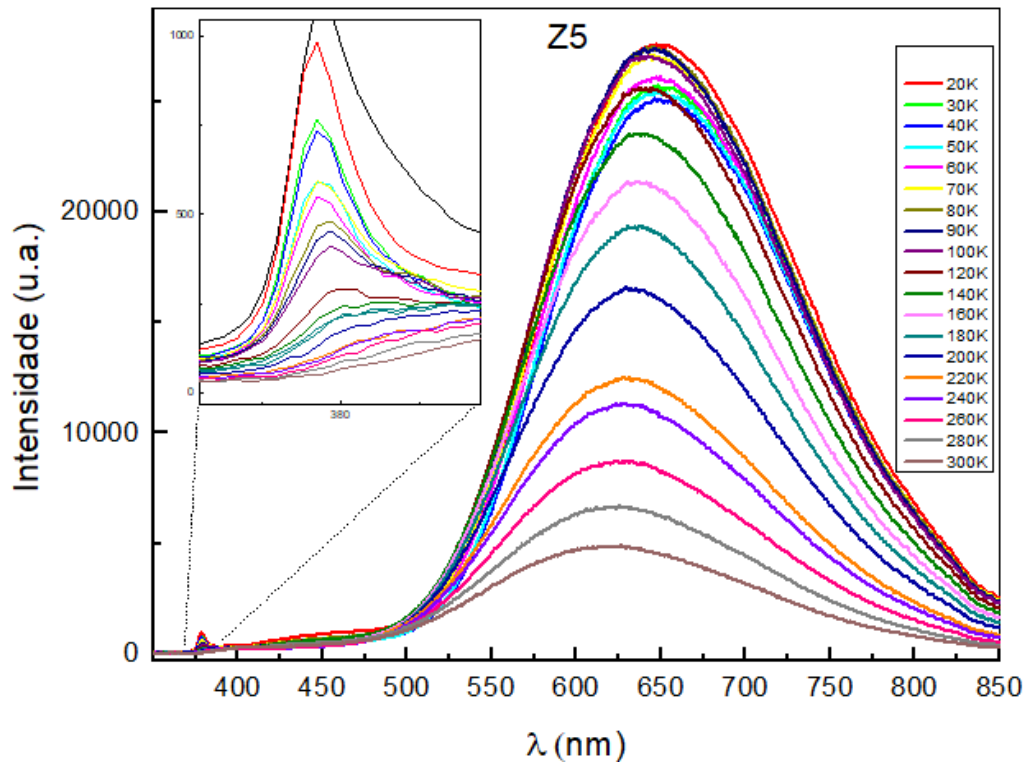


Figura 97 — Espectro de fotoluminescência para a amostra dopada com 5% de Cd (Z1) em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.

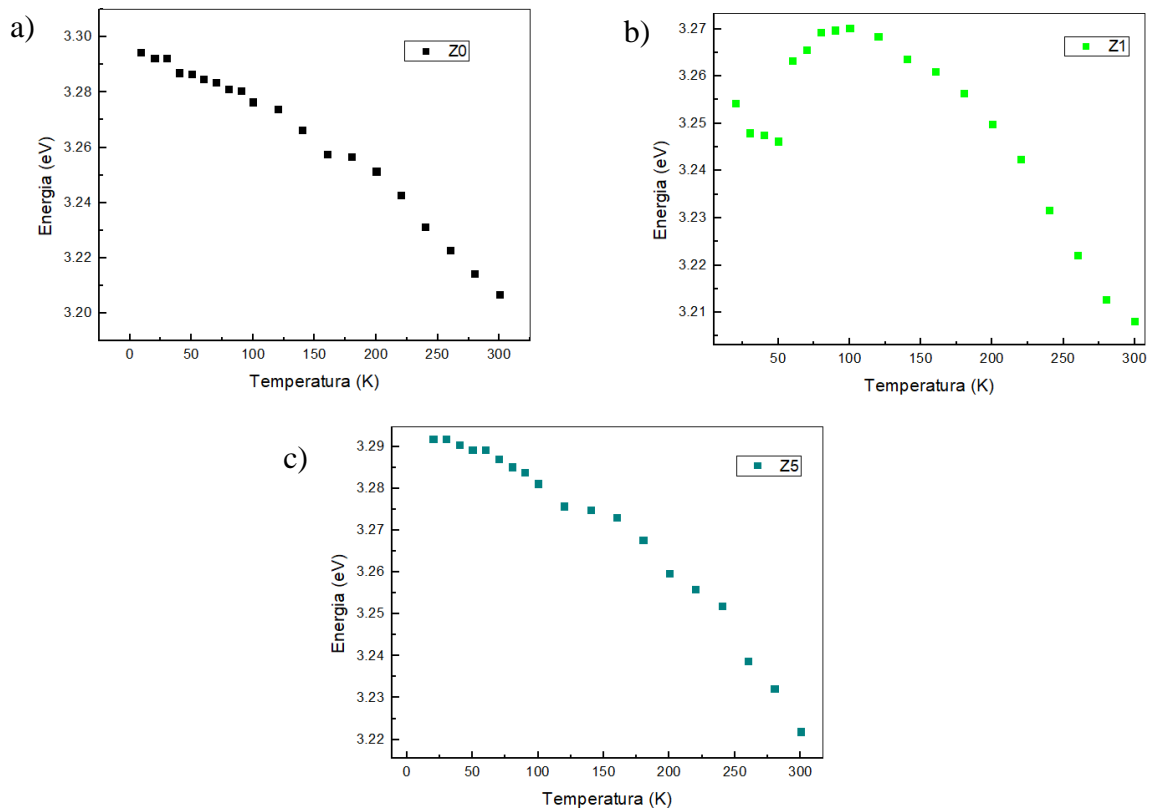


Figura 98 — Variação do centro de emissão na região do UV de acordo com a evolução de temperatura para (a) ZnO (Z0), (b) ZnCdO 1% (Z1), (c) ZnCdO 5% (Z5).

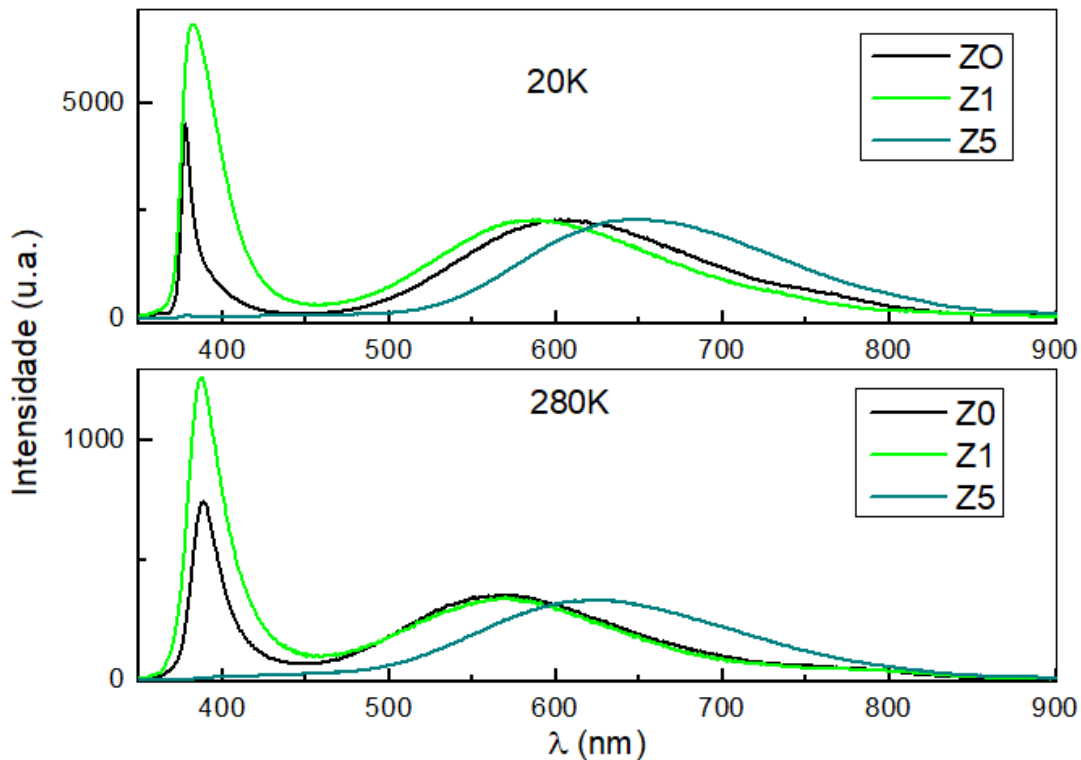


Figura 99 — Espectros de fotoluminescência com a linha de excitação (355 nm) em função da temperatura normalizados em relação à emissão do visível para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas.

Na seção 5.2 mostramos que o espectro de fotoluminescência IR-visível pode ser formado por contribuições espectrais de algumas transições. A variação das intensidades relativas de cada um dos elementos espectrais altera o resultado da superposição dos sinais, produzindo o deslocamento do máximo da emissão para maiores ou menores comprimentos de onda.

Ao comparar o comportamento da fotoluminescência da região visível-IR em função da temperatura (Figura 95, Figura 96, Figura 97), de maneira geral, notamos que com o aumento de temperatura, o centro de emissão desloca-se para menores comprimentos de onda, e provavelmente isso se deve, principalmente, a diminuição das contribuições relativas às transições ligadas a oxigênio intersticial (O_i).

Os espectros de fotoluminescência foram normalizados com base na emissão do visível-IR para fazer algumas avaliações iniciais para duas temperaturas diferentes apresentados na Figura 99. Em 20 K, nota-se um alargamento da emissão UV entre Z0 e Z1, e a ordem de intensidade é mantida entre essas duas amostras, para Z5 há uma redução substancial da emissão do UV perante as amostras Z0 e Z1. Comparando as emissões no visível- IR, notamos que Z0 apresenta emissão centrada aproximadamente em 607 nm, Z1 aproximadamente em 587 nm e Z5 aproximadamente em 651 nm.

Conforme já discutimos anteriormente, a emissão do espectro na região do visível é composta por transições ligadas a defeitos, desse modo, esse comportamento deve estar relacionado às prováveis transições que têm intensidades que sofrem com as mudanças de temperatura. Em 280 K, notamos que a amostra Z1 apresenta intensidade da emissão UV muito maior que Z0 e parece que Z5 tem a emissão do UV comprimida perante as demais. Para as emissões que aparecem na faixa do visível –IR, notamos que as emissões Z0 e Z1 estão centradas aproximadamente em 560 nm, 566 nm e Z5 em 623 nm, ou seja, a inserção de Cd mostrou-se um método eficiente para o ajuste do máximo da fotoluminescência visível causar um deslocamento drástico de aproximadamente 50 nm.

De modo geral, a técnica de síntese abordada nesta seção se mostrou eficiente para controle das propriedades ópticas sem alteração significativa da estrutura cristalina e, como consequência das propriedades físicas associadas.

5.4.2 Comparação qualitativa entre as características das nanopartículas produzidas pelos dois diferentes métodos

Esta seção abordará qualitativamente algumas das principais diferenças em relação às características das nanopartículas à base de ZnO preparadas por dois métodos de síntese adotados: mecano-síntese e solvotermal assistido por micro-ondas. São duas rotas distintas para a produção dos mesmos materiais com as quais se pode introduzir dopantes buscando controlar suas propriedades optoeletrônicas, porém cada síntese forma materiais com propriedades distintas.

Para tal, comparamos as amostras ZnO pura e ZnO dopada com 1% Cd, para a mecano-síntese utilizamos as amostras tratadas a 400 °C nomeadas ZnO M e ZnCdO 1% M e para a síntese solvotermal assistido por micro-ondas utilizamos as amostras nomeadas ZnO S e ZnCdO 1% S. A comparação com proporção de apenas 1% de Cd é feita pois há garantia de que essa concentração é suficiente para causar mudanças na emissão com a garantia de que se está abaixo do limite de solubilidade do dopante na matriz, como é mostrado nos DRX referidos a seguir.

Na Figura 100 apresentamos os difratogramas de raios X e na Figura 101 uma comparação entre as amostras puras e as amostras dopadas produzidas pelos dois métodos de síntese. Os picos de difração das amostras são característicos do ZnO *wurtzita* pertencente ao grupo espacial *P63mc* (JCPDS n°36-1451) sem presença de fases espúrias. Nota-se que há um alargamento para as amostras produzidas por solvotermal, o qual é característico de materiais

que apresentam um reduzido alcance da ordem estrutural, podendo ter relação com os efeitos de confinamento quântico para esse tipo de síntese.

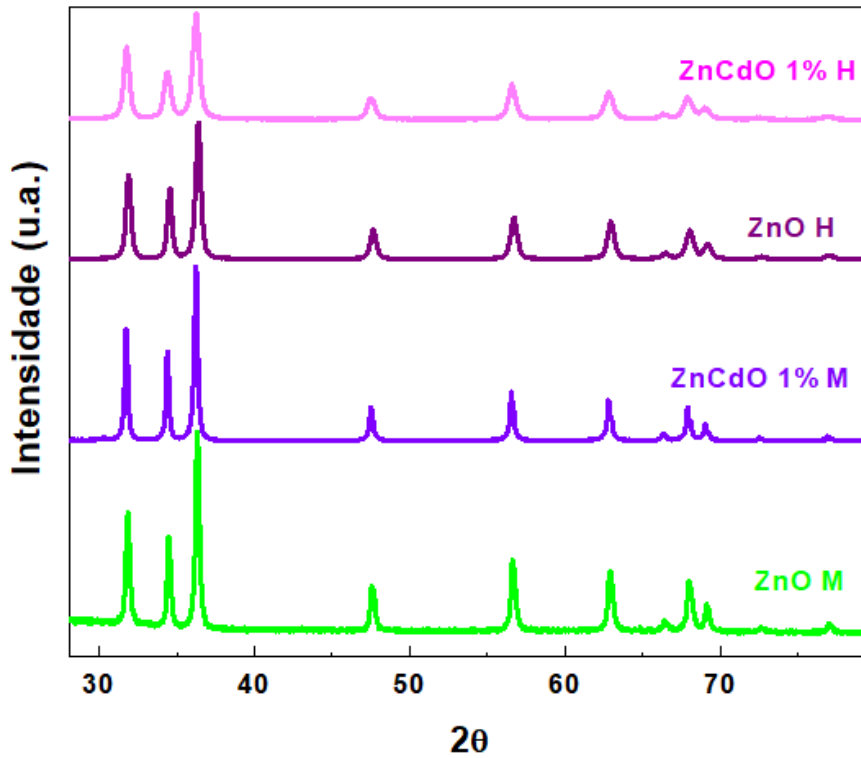


Figura 100 — Difratogramas de raios X para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas e por mecano-síntese.

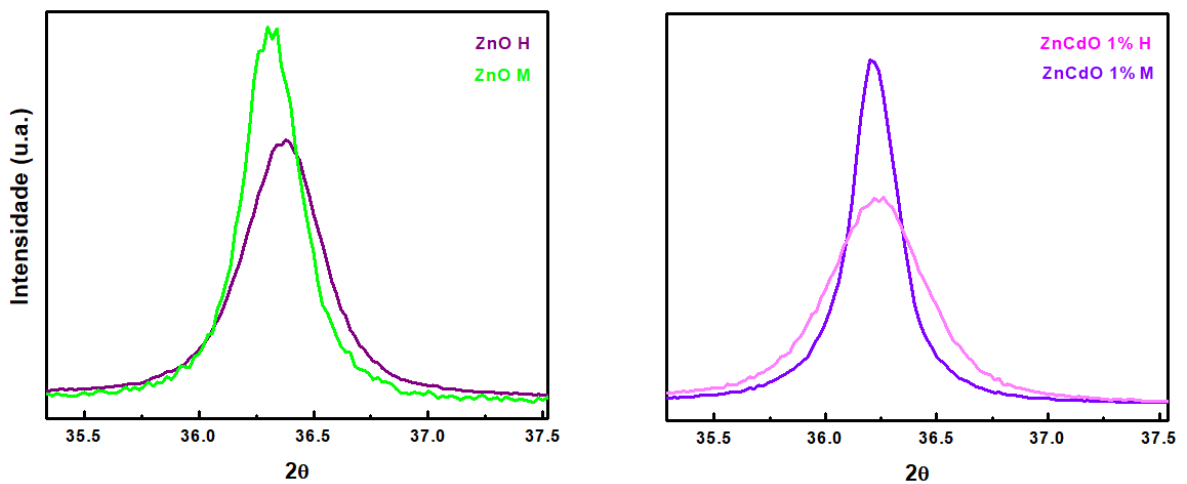


Figura 101 — Comparação entre os difratogramas de raios X para as amostras puras e amostras dopadas produzidas pelos dois métodos de síntese.

Os tamanhos de cristalitos (D) calculados através da equação de Scherrer para os picos (100), (002) e (101) e apresentam a média de $D = 30.6$ nm e $D = 24$ nm para ZnO M e ZnO S,

respectivamente, $D = 36.4$ nm e $D = 16.6$ nm para ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S respectivamente.

Para a uma avaliação inicial morfológica do material, em termos de superfície, tamanho, crescimento e orientação da estrutura cristalina fizemos as imagens através da microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 104, fica evidente a diferença na ordem de dimensão do material produzido por duas rotas distintas.

Notamos que as amostras produzidas por mecano-síntese apresentam formas definidas, tanto para as amostras puras, quanto para as dopadas, dessa forma é possível notar que o material apresenta energias superficiais que podem contribuir para os efeitos de emissão. Já as amostras produzidas por solvotermal não conseguimos definir as formas, porém as imagens nos indicam que possivelmente o material apresenta uma grande aglomeração/superposição dos nanocristais com dimensões inferiores às que podem ser resolvidas com o equipamento utilizado.

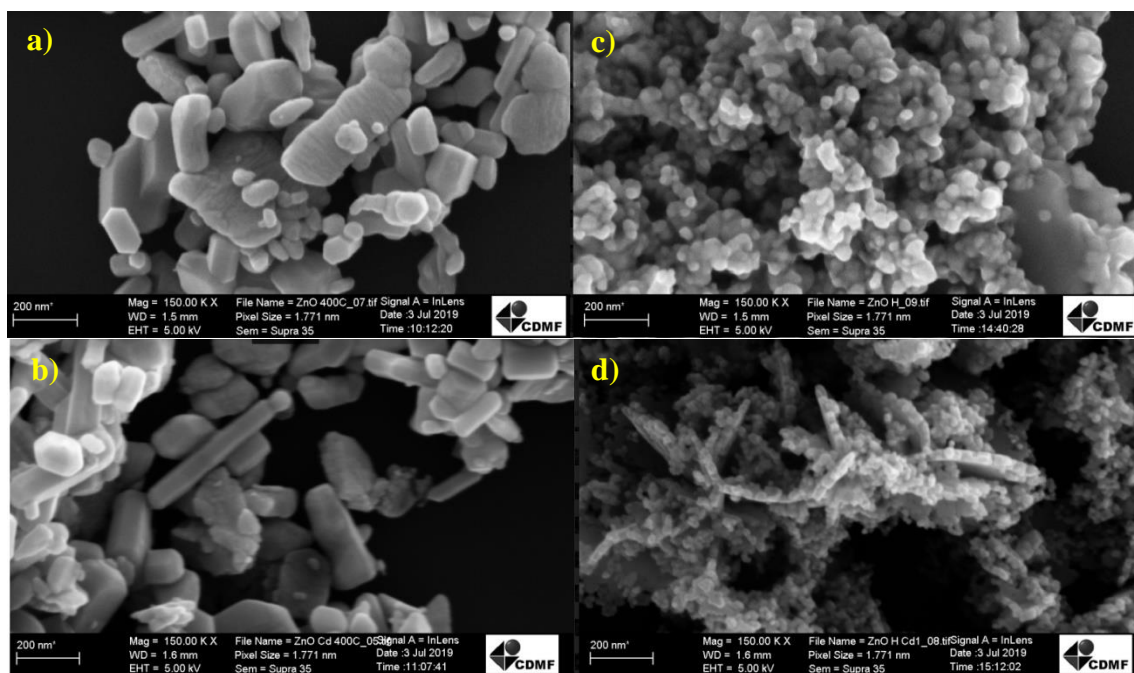


Figura 102 — Imagens MEV para a) ZnO M; b) ZnCdO 1% M; c) ZnO H e d) ZnCdO 1% S.

Os espectros Raman são mostrados na Figura 103, pois buscamos alguma variação mensurável da estrutura para ajudar a compreender possíveis efeitos fotoluminescentes. Os espectros mostram que os picos característicos da estrutura *wurtzita* de ZnO referente ao grupo espacial $P63mc$, então indica que a matriz de ZnO foi mantida corroborando com os resultados obtidos por DRX.

significativamente menor, capaz de produzir um confinamento importante, assim gerando uma maior localização de partículas e semi-partículas, como os fônons.

Outra diferença bastante significativa, em especial para as amostras dopadas com Cd, está na intensidade relativa da banda de desordem composta por A1(LO) e E1(LO) (em 570 e 581 cm^{-1}) que, de acordo com as hipóteses apresentadas na seção 5.1, tem sua intensidade aumentada pelo aumento da densidade de estados eletrônicos inseridos no *gap* devido à defeitos pontuais. A comparação das intensidades nesta região espectral indica que a amostra produzida por mecano-síntese possui uma maior densidade de estados eletrônicos dentro do *gap*.

Resumidamente, a comparação dos espectros Raman das amostras dopadas indica que o sistema produzido por solvotermal apresenta um confinamento quântico mais intenso (manifestado pela maior largura do modo E_2^{high}) enquanto o sistema produzido por mecano-síntese apresenta uma maior densidade de estados eletrônicos associados à defeitos pontuais (manifestada pela maior intensidade da banda ativada por desordem- A1(LO) e E1(LO)). Como esses dois efeitos são determinantes para as propriedades eletrônicas globais desses sistemas – através de uma análise qualitativa das diferenças presentes nos espectro Raman foi possível identificar se o material apresenta modificações em suas propriedades ópticas. Adicionalmente, essas diferenças podem ser medidas quantitativamente através dos dois métodos desenvolvidos e apresentados originalmente na seção 5.2.1 . através da utilização de parâmetros adequados na Equação 58; e através do uso das equações que propomos na seção 5.1 (Equações (50), (51), (52) , (53), (54), (55), (56) e (57)).

Para compreender melhor as modificações alcançadas, utilizando rotas de síntese diferentes, comparamos as medidas de absorção apresentadas na Figura 105. Através do método da derivada notamos um alargamento do pico de absorção nas amostras produzidas por solvo termal e estas apresentaram valores de energia de absorção excitônica maiores que as amostras produzidas por mecano-síntese, sendo estes valores 3.24 eV, 3.28 eV para ZnO M, ZnO H; e, 3.25 eV e 3.32 eV para ZnCdO 1%M e ZnCdO 1% S, respectivamente. A esse comportamento é atribuído, principalmente, a redução nos tamanhos de domínios cristalinos para as amostras produzidas por solvotermal assistido por micro-ondas, uma vez que a alta eficiência da absorção UV perto da borda de bandas é atribuída à alta densidade eletrônica de estados que mudam para energias mais altas em virtude do confinamento de portadores nessas dimensões diminutas [147].

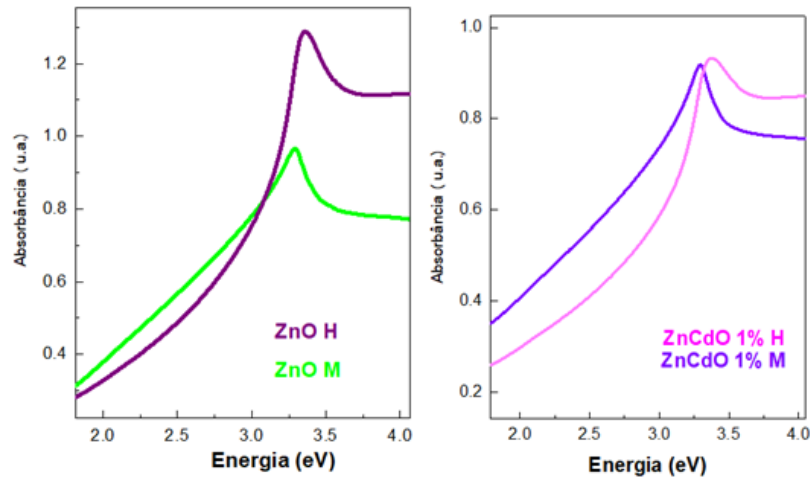


Figura 105 — Medidas de espectroscopia de absorção para as amostras puras e amostras dopadas produzidas pelos dois métodos de síntese.

E por fim, apresentamos a comparação entre as medidas de fotoluminescência em função da temperatura excitada com 355 nm para ZnO M , ZnCdO 1% M, ZnO S e ZnCdO 1% S representadas pelas Figura 106 e Figura 107 que representam as medidas para as temperaturas 20 K e 280 K. E também apresentamos as medidas de fotoluminescência em função da temperatura com excitação visível (488 nm) para ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S representadas pela Figura 108.

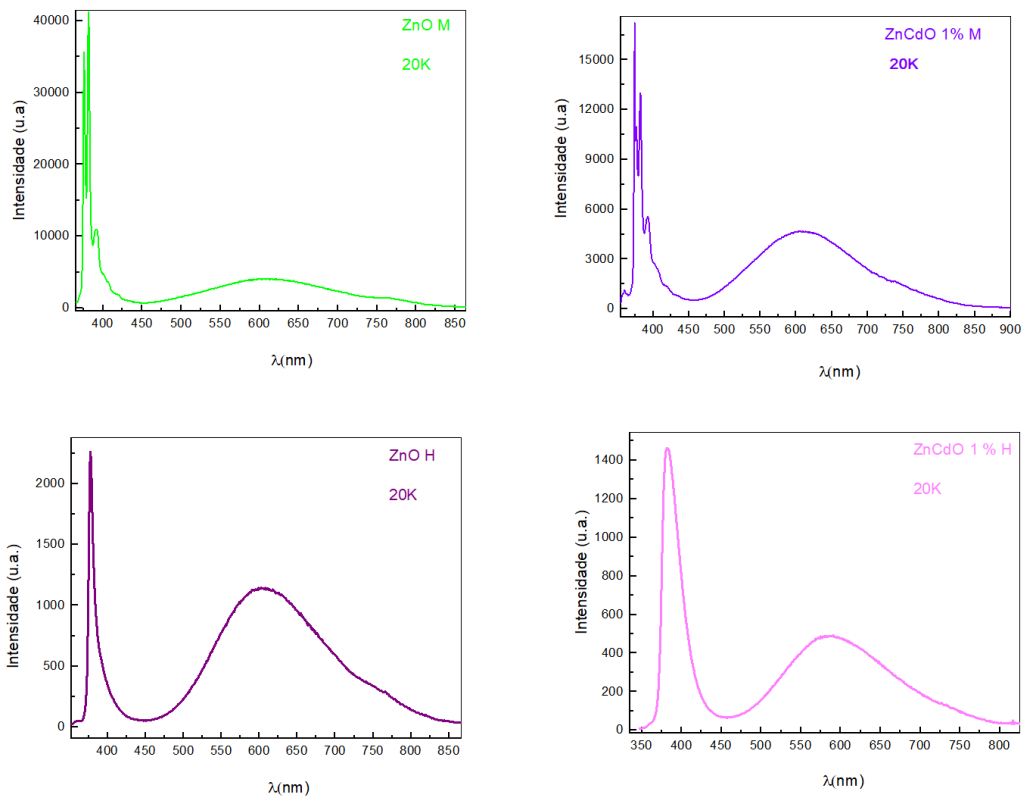


Figura 106 — Espectros de fotoluminescência a 20K para a amostras ZnO M, ZnO H, ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.

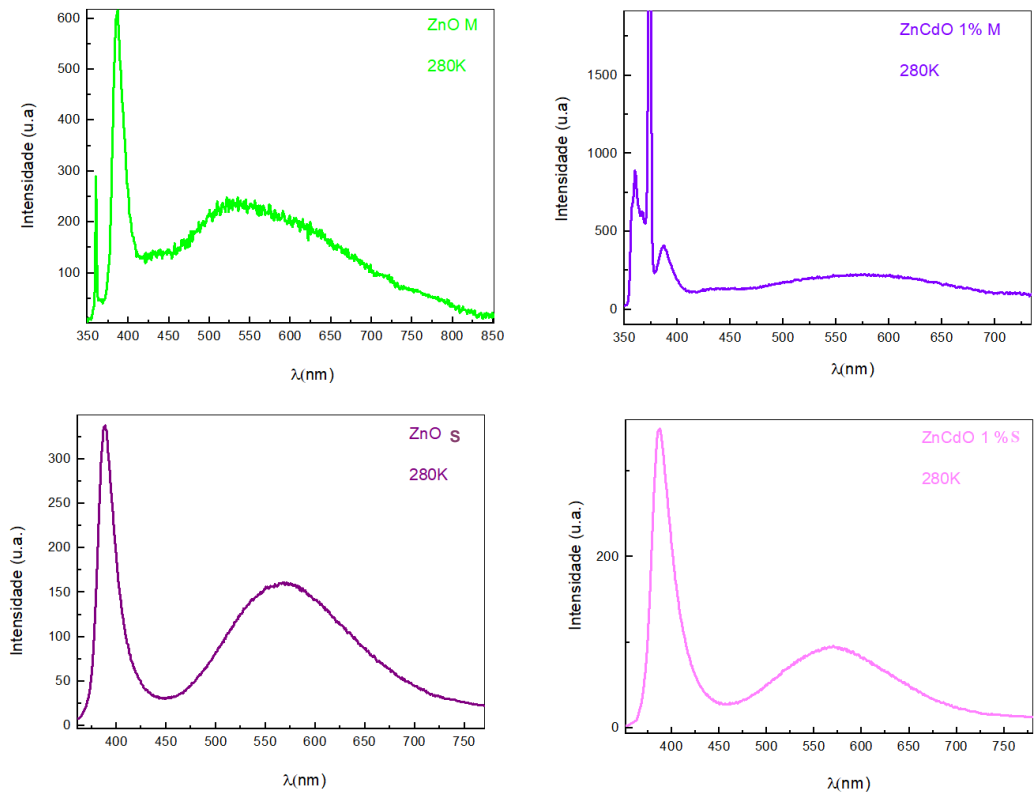


Figura 107 — Espectros de fotoluminescência a 280K para a amostras ZnO M, ZnO S, ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S em função da temperatura através da linha de excitação 355 nm.

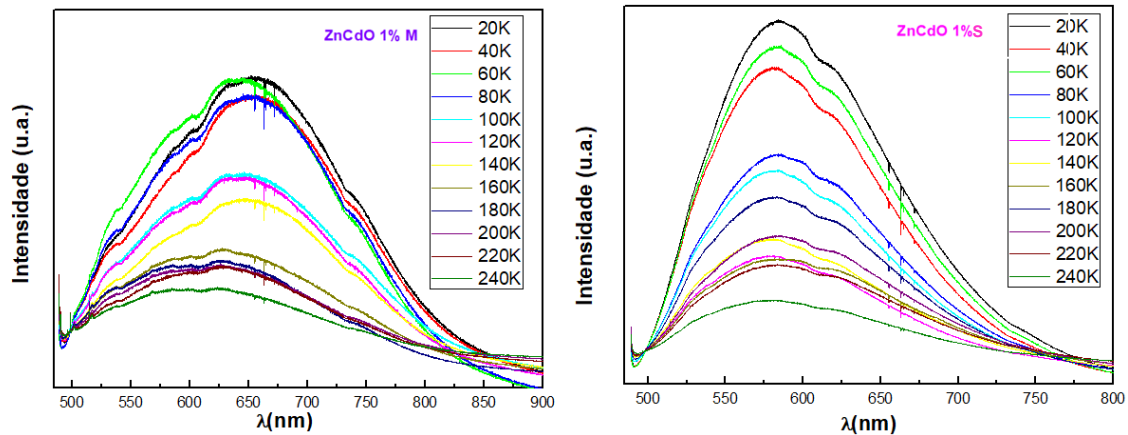


Figura 108 — Espectros de fotoluminescência para a amostras ZnCdO 1% M e ZnCdO 1% S em função da temperatura através da linha de excitação 488 nm.

Com as avaliações das medidas de fotoluminescência em função da temperatura feitas com a linha de excitação 355 nm foi possível notar que as transições referentes ao *gap* (região UV) se comportam de modo não linear para baixas temperaturas seguindo a descrição de Varshni para materiais semicondutores [123,149]. De modo geral, através das medidas com excitação 355 nm e 488 nm em função da temperatura, conseguimos notar que o centro de emissão da região visível desloca-se para menores comprimentos de onda com o aumento da temperatura, e constatamos que a emissão é composta por 5 contribuições de transições diferentes (definidas, principalmente, através das medidas feitas na linha 488 nm) e que existe uma mudança relativa de intensidade para as emissões das transições que compõe a emissão nessa região em função da temperatura. E através, principalmente, da excitação 488 nm notamos que ajustando-se os parâmetros de síntese, pode-se controlar a emissão visível, produzindo um deslocamento de até 70 nm no centro de emissão, o que possibilita a produção do material de acordo com a necessidade de aplicação baseada em suas propriedades ópticas.

Sumarizando, a partir da síntese, utilizando o de método solvotermal assistido por micro-ondas, foi possível produzir o material semicondutor ZnO puro e dopado (de estrutura *wurtzita* de grupo espacial *P63mc* sem a formação de segunda fase) indicado pelas medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman. As características estruturais permanecem as mesmas, fazendo com que a matriz de ZnO seja preservada, o que garante que todas as outras propriedades que tornam esse material semicondutor muito atraente para aplicações. As micrografias mostraram que o processo de síntese conduziu a um material nanoestruturado com possível aglomeração das estruturas cristalinas que resulta em efeitos de desordem estrutural.

A análise de espectroscopia de absorção mostrou que o aumento do dopante possivelmente contribui para a redução na ordem de escala da estrutura cristalina o que faz o *gap* aumentar, resultado esse que corrobora com as avaliações feitas através das técnicas espectroscopia Raman e DRX.

Os espectros de fotoluminescência, em função da temperatura, forneceram mais uma evidência que corrobora com o fato da matriz ser preservada, uma vez que os gráficos de energia de *gap* (UV) pela temperatura indicam que as principais propriedades eletrônicas (estrutura de banda e espectro eletrônico) não são afetadas pelo processo de síntese, e seguem o padrão de Varshni. Estas análises também nos indicaram que a emissão no ultravioleta é característica do ZnO e a emissão do visível é larga e composta por 5 elementos espectrais que apresentam respostas distintas com a temperatura. Próximo à temperatura ambiente (280 K) o centro de emissão dos espectros de fotoluminescência apareceu entre 570 nm e 620 nm, ou seja, uma faixa considerável de emissão.

Em uma breve comparação entre os métodos de síntese adotados para a produção do material semicondutor à base de ZnO puro e dopado com Cd, conseguimos mapear as principais semelhanças e diferenças, mas ambos métodos se mostraram eficazes em preservar a matriz de ZnO e permitem sintonizar a emissão de acordo com a demanda da aplicação do material.

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Podemos afirmar que os objetivos listados para o presente trabalho foram alcançados. O método de mecano-síntese, baseado em reação do estado sólido, conduzido com o auxílio de um moinho vibratório e com a utilização de parâmetros adequados, mostrou-se viável para a obtenção de amostras do sistema $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0 \leq x \leq 0.01$) com tamanhos de partículas da ordem de poucos de nanômetros e sem a formação de fases espúrias, ou seja, amostras que mantêm as propriedades da matriz ZnO. Com o método solvotermal também foi viável a obtenção do sistema $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$), com tamanhos de partículas inferiores ao método de mecano-síntese e sem a formação de fases espúrias, ou seja, amostras que mantêm as propriedades da matriz ZnO que são associadas à estrutura.

Através das análises de DRX foi possível quantificar e ter um controle da fase do material, possibilita determinar os valores de parâmetros de rede, o cálculo de tamanho médio de cristalito para uma análise quantitativa dos efeitos induzidos pelo método de síntese e/ou pela dopagem na estrutura cristalina. Produzimos o ZnO *wurtzita* pertencente ao grupo espacial *P63mc* (JCPDS n°36-1451) e nossas análises sugeriram um limite de solubilidade de Cd na matriz de ZnO, sem que se iniciasse a formação de hidróxidos ou de fases secundárias, para valores de $x < 0.05$.

As análises Raman mostraram-se eficientes para identificar modificações estruturais de sistemas baseados em ZnO em que técnicas convencionais de caracterização estruturais podem não ser sensíveis. Foi possível identificar mudanças estruturais e analisar os efeitos de desordem o que possibilitou o desenvolvimento de um método alternativo e original para quantificar as modificações estruturais em sistemas baseados em ZnO com alcance cristalino da ordem de dezenas de nanômetros, através de uso de equações apresentadas na seção 5.1. Na seção 5.2, utilizamos esta técnica para e descrever o comportamento para as amostras dopadas produzidas por mecano-síntese. E para as amostras produzidas por solvotermal a técnica corroborou com os resultados de DRX e mostram que há aumento da desordem estrutural com o aumento da concentração de dopante.

As medidas de absorção óptica na região de comprimento de onda UV-Vis mostraram que as energias de absorção excitônica encontradas para as amostras a base de ZnO são coerentes com os valores encontrados na literatura e que existe o deslocamento do pico de absorção dependendo do parâmetro adotado na síntese, as análises feitas para amostras de

ZnO em função do tempo de processamento e para a comparação entre amostras produzidas por mecano-síntese e solvotermal assistido por micro-ondas.

As medidas de fotoluminescência, em função da temperatura, deram acesso ao mapeamento das transições referentes à emissões na região do visível-IR que é composta por contribuições referentes a cinco transições. Com a utilização de parâmetros de sínteses adequados, para a produção do sistema $Zn_{1-x}Cd_xO$, foi possível produzir uma larga variação de centro de emissão, o que torna possível sintonizar a emissão de acordo com a escolha de sua aplicação. A análise da emissão na região UV também garantiu que o sistema se comporta como o esperado para a amostra ZnO, seguindo a dependência trivial com a temperatura para ambos os métodos de síntese. O tratamento adotado para a região do visível, somado às análises de MEV, permitiram classificar as amostras que apresentam efeitos de superfície e quais amostras prevalecem o efeito da dopagem para as amostras produzidas por mecano-síntese. O destaque para estas análises foram apresentados na seção 5.2, na qual mostramos que, utilizando-se o método da mecano-síntese com parâmetros adequados, pode-se controlar a emissão visível, tanto na intensidade, quanto em relação ao deslocamento da emissão através da inserção controlada de Cd, preservando a matriz ZnO. Na seção 5.3, foi possível verificar que em determinadas situações os efeitos de superfície dominam a emissão no visível, enquanto em outras há predominância de defeitos locais internos.

Na seção 5.4 através das técnicas empregadas apresentamos as principais diferenças entre os dois métodos de síntese adotados para a produção do sistema $Zn_{1-x}Cd_xO$. Notamos que as amostras produzidas por solvotermal apresenta propriedades regidas por delimitação da ordem cristalina à dimensões capazes de produzir fortes efeitos de confinamento quântico enquanto o sistema produzido por mecano-síntese apresenta uma maior densidade de estados eletrônicos associados à defeitos e nosso estudo mostra como esses dois efeitos são determinantes para as propriedades eletrônicas globais desses sistemas.

Desse modo, conseguimos atingir os objetivos listados anteriormente e pretendemos continuar o trabalho em termos de fazer uma análise mais minuciosa para as amostras produzidas por solvotermal utilizando técnicas complementares, tais como microscopia eletrônica de transmissão. Pretendemos também fazer um estudo sobre a evolução das características em termos da dopagem (1% a 75% de dopante) e expandir os estudos por outras técnicas de caracterização se necessário, uma vez que dominado o método de síntese e também de caracterização. O conjunto de análises e métodos mostrados aqui abrem também a possibilidade de que esses estudos sejam estendidos para sistemas de ZnO dopado com outros metais de transição, tais como Mn e Co.

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

1. Curcio, A. L., Espinosa, J. W. M., Pizani, P. S., & Rodrigues, A. D. G. (2019). Effects of cadmium insertion in blue-excited photoluminescence of ZnO. *Optical Materials*, 89, 344-348. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.01.042
2. Curcio, A. L., da Silva, L. F., Bernardi, M. I. B., Longo, E., & Mesquita, A. (2019). Nanostructured ZnS: Cu phosphor: Correlation between photoluminescence properties and local structure. *Journal of Luminescence*, 206, 292-297. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.10.073
3. Mendez-González, Y., Peláiz-Barranco, A., Curcio, A. L., Rodrigues, A. D., & Guerra, J. D. S. (2019). Raman spectroscopy study of the La-modified (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}Ba_{0.08}TiO₃ lead-free ceramic system. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(7), 1044-1050. DOI:10.1002/jrs.5603

REFERÊNCIAS

- [1] Wang, J.; Chen, R.; et al. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: a review. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 7357–7377, 2018.
- [2] Toma, H.E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. Oficina de textos, 2009.
- [3] Zhu, J.; Zhou, M.; et al. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. **Materials Letters**, v. 47, n. 1, p. 25–29, 2001.
- [4] Corrado, C.; Jiang, Y.; et al. Synthesis, structural, and optical properties of stable ZnS:Cu, Cl nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 16, p. 3830–3839, 2009.
- [5] Curcio, A.L.; Bernardi, M.I.B.; et al. **Local structure and photoluminescence properties of nanostructured Zn 1-x Mn x S material**. 2015.
- [6] Kripal, R.; Gupta, A.K.; et al. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS:Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, n. 5, p. 523–530, 2010.
- [7] Piprek, J. **Semiconductor Optoelectronic Devices: Introduction to Physics and Simulation**. Academic Press, 2013.
- [8] Curcio, A.L. **Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base de ZnS**. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2016.
- [9] Fang, X.; Bando, Y.; et al. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 509–522, 2008.
- [10] Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 16, n. 25, p. R829, 2004.
- [11] Garcia-Martinez, O.; Rojas, R.M.; et al. Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. **Solid State Ionics**, v. 63, p. 442–449, 1993.
- [12] Onodera, A.; Takesada, M. Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO. **Advances in Ferroelectrics**, p. 231, 2010.
- [13] Look, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 80, n. 1-3, p. 383–387, 2001.
- [14] Kucheyev, S.O.; Williams, J.S.; et al. Ion-beam-produced structural defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 67, n. 9, p. 94115, 2003.
- [15] Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures : growth , properties and applications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 16, n. 25, p. 829–858, 2004.
- [16] Wang, Z.L. Nanopiezotronics. **Advanced Materials**, v. 19, n. 6, p. 889–892, 2007.
- [17] Wang, Z.L.; Song, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. **Science**, v. 312, n. 5771, p. 242–246, 2006.
- [18] Bhatia, D.; Sharma, H.; et al. Sensing and Bio-Sensing Research A novel ZnO piezoelectric microcantilever energy scavenger : Fabrication and characterization. **SBSR**, v. 9, p. 45–52, 2016.
- [19] Sadofev, S.; Blumstengel, S.; et al. Visible band-gap ZnCdO heterostructures grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 20, p. 201907, 2006.
- [20] Pierson, H.O. **Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps**. William Andrew, 1996.

- [21] Yamamoto, T.; Yamada, T.; et al. Ga-doped zinc oxide: An attractive potential substitute for ITO, large-area coating, and control of electrical and optical properties on glass and polymer substrates. **Journal of the Society for Information Display**, v. 16, n. 7, p. 713–719, 2008.
- [22] Janotti, A.; Walle, C.G. Van de Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on progress in physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.
- [23] Klimm, D. Electronic materials with a wide band gap: recent developments. **IUCrJ**, v. 1, n. 5, p. 281–290, 2014.
- [24] Song, S.; Jang, J.; et al. Twistable nonvolatile organic resistive memory devices. **Organic Electronics**, v. 14, n. 8, p. 2087–2092, 2013.
- [25] Barros, T.S., Barros, B.S., et al. Morphological and Luminescent Characteristics of ZnO Nanopowders Doped with Europium. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publ, v.591.2008, p. 745–749.
- [26] Rao, C.N.R.; Cheetham, A.K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2887–2894, 2001.
- [27] Wang, Z.L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26–33, 2004.
- [28] Azzez, S.A.; Hassan, Z.; et al. Effect of temperature on hydrothermally grown high-quality single-crystals Mg-doped ZnO nanorods for light-emitting diode application. **Journal of Luminescence**, v. 192, n. July, p. 634–643, 2017.
- [29] Zak, A.K.; Majid, W.H.A.; et al. Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of ZnO. 97X0. 03O nanoparticles (X= Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 4, p. 488–494, 2012.
- [30] Rino, J.P.; Studart, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 838–845, 2001.
- [31] Lu, Y.; Wang, Y.; et al. Preparation of carbon-silicon carbide composite powder via a mechanochemical route. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4421–4426, 2013.
- [32] Lin, L.; Liu, J.; et al. Correlation between native defects and morphological, structural and optical properties of ZnO nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1523–1527, 2017.
- [33] Ghanbari Shohany, B.; Khorsand Zak, A. Doped ZnO nanostructures with selected elements - Structural, morphology and optical properties: A review. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5507–5520, 2020.
- [34] Sui, Y.R.; Cao, Y.; et al. Structural and optical analysis of Zn_{1-x}Cd_xO nanopowder synthesized by Hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 587–593, 2015.
- [35] Ibach, H.; Lueth, H. ETDEWEB/Search Results/Solid-state physics. An introduction to principles of materials science. 4. ext. upd. and enl. ed. 2009.
- [36] Kittel, C.; McEuen, P.; et al. **Introduction to solid state physics**. Wiley New York, 1996.
- [37] Wang, L.; Giles, N.C. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 2, p. 973–978, 2003.
- [38] Brennan, K.F. **The physics of semiconductors: with applications to optoelectronic devices**. Cambridge university press, 1999.
- [39] Pankove, J.I. **Optical processes in semiconductors**. Courier Corporation, 1975.
- [40] Calì, C., Macaluso, R., et al. The p-Type Doping of ZnO: Mirage or Reality? In: **Advances in semiconductor research: physics of nanosystems, spintronics and technological applications**. Nova Science Publishers, 2015, p. 245–282.
- [41] Janotti, A.; Walle, C.G. Van de Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.
- [42] Tam, K.H.; Cheung, C.K.; et al. Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal

- method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 20865–20871, 2006.
- [43] Hutson, A.R. Hall effect studies of doped zinc oxide single crystals. **Physical Review**, v. 108, n. 2, p. 222, 1957.
- [44] Look, D.C.; Hemsky, J.W.; et al. Residual native shallow donor in ZnO. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 12, p. 2552, 1999.
- [45] Janotti, A.; Walle, C.G. Van de New insights into the role of native point defects in ZnO. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, n. 1, p. 58–65, 2006.
- [46] Raman, C.V.; Krishnan, K.S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- [47] Rodrigues, A.D.G.; Galzerani, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, 2012.
- [48] Solin, S.A.; Ramdas, A.K. Raman spectrum of diamond. **Physical Review B**, v. 1, n. 4, p. 1687, 1970.
- [49] Smith, A.M.; Nie, S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190–200, 2010.
- [50] Martins, M.A.; Trindade, T. Nanomaterials and the discovery of new worlds at the chemist's bench. **Quimica Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.
- [51] Ekimov, A.I.; Onushchenko, A.A. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. **Soviet Physics Semiconductors-Ussr**, v. 16, n. 7, p. 775–778, 1982.
- [52] Alivisatos, A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.
- [53] Raab, C.; Simko, M.; et al. Production of nanoparticles and nanomaterials. **Nano Trust Dossier**, v. 6, p. 1998–7293, 2011.
- [54] Salah, N.; Habib, S.S.; et al. High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 863, 2011.
- [55] Prasad Yadav, T.; Manohar Yadav, R.; et al. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 3, p. 22–48, 2012.
- [56] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling suryanaraya. **Materials Science**, v. 46, p. 1–184, 2001.
- [57] Gautam, N.; Singh, F.; et al. Growth of highly transparent $CdxZn_{1-x}O$ (CZO) thin films: Structural and optical studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 311–317, 2015.
- [58] Lu, H.-Y.; Chu, S.-Y.; et al. The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles. **Journal of Crystal growth**, v. 269, n. 2-4, p. 385–391, 2004.
- [59] Robertson, J.H. Elements of X-ray diffraction by BD Cullity. 1979.
- [60] Cryosystems, O. Crystallographica search-match. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 379–380, 1999.
- [61] Bindu, P.; Thomas, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 4, p. 123–134, 2014.
- [62] Costa, R.C. da Estudo das propriedades físicas do composto $NixPb_{1-x}TiO_3$: composto versus solução sólida. 2017.
- [63] Cunha, T.R. da Estudo de propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e magnéticas em amostras de $Pb_{1-x}CoxTiO_3$: transição de fase induzida por composição, temperatura e pressão. 2019.
- [64] Garcia-Martinez, O. et al. Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. **Solid State Ionics**, v. 63, p. 442–449, 1993.
- [65] Wei, S.; Lee, B.I.; et al. Synthesis and photoluminescence enhancement of Mn^{2+} -

- doped ZnS nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 92, p. 73–78, 2001.
- [66] Lupan, O.; Pauporté, T.; et al. High aspect ratio ternary Zn_{1-x}Cd_xO nanowires by electrodeposition for light-emitting diode applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 30, p. 14548–14558, 2011.
- [67] Mahmoud, W.E.; Al-Ghamdi, A.A.; et al. The influence of temperature on the structure of Cd-doped ZnO nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, n. 1-2, p. 742–746, 2010.
- [68] Yang, A.; Sakata, O.; et al. Atomic disorder of Li_{0.5}Ni_{0.5}O thin films caused by Li doping: Estimation from X-ray Debye-Waller factors. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 1896–1900, 2015.
- [69] Khalaf, K.A.M.; Rawas, A.D. Al; et al. Influence of Cr substitution on Debye-Waller factor and related structural parameters of ZnFe_{2-x}Cr_xO₄ spinels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 474–486, 2017.
- [70] Cuscó, R.; Alarcón-Lladó, E.; et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v. 75, n. 16, p. 165202, 2007.
- [71] Alim, K.A.; Fonoberov, V.A.; et al. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 12, p. 124313, 2005.
- [72] Shrama, S.K.; Saurakhiya, N.; et al. Tuning of structural, optical, and magnetic properties of ultrathin and thin ZnO nanowire arrays for nano device applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–17, 2014.
- [73] Wang, F.; He, H.; et al. Raman scattering and photoluminescence of quasi-aligned ternary ZnCdO nanorods. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 16, p. 2919, 2005.
- [74] Wood, D.L.; Tauc, J.S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- [75] Zak, A.K.; Razali, R.; et al. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 1399, 2011.
- [76] Lima, S.A.M.; Sigoli, F.A.; et al. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 749–754, 2001.
- [77] Sathish, D. V; Rama Krishna, C.; et al. Structural and optical investigations on ZnCdO nanopowder. **Physica Scripta**, v. 86, n. 3, p. 035708, 2012.
- [78] Lim, S.J.; Kwon, S.; et al. ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 7, p. 1523–1528, 2008.
- [79] Wu, J.-M.; Shyu, J.-J. Electrical properties and degradation improvement of ZnO varistors doped with PbO-B₂O₃ based glasses. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 5, p. 1881–1888, 1989.
- [80] Jun, W.; Changsheng, X.; et al. Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders. **Materials Science and Engineering: B**, v. 95, n. 2, p. 157–161, 2002.
- [81] Sambandam, B.; Michael, R.J.V.; et al. Oxygen vacancies and intense luminescence in manganese loaded ZnO microflowers for visible light water splitting. **Nanoscale**, v. 7, n. 33, p. 13935–13942, 2015.
- [82] Ma, X.; Zhang, W. Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1103–1109, 2009.
- [83] Yamamoto, O.; Komatsu, M.; et al. Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 8, p. 847–851, 2004.
- [84] Vojisavljević, K.; Šćepanović, M.; et al. Structural characterization of mechanically milled ZnO: influence of zirconia milling media. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.

20, n. 47, p. 475202, 2008.

[85] Zhou, H.; Chen, L.; et al. Raman studies of ZnO: Co thin films. **Physica Status Solidi (a)**, v. 204, n. 1, p. 112–117, 2007.

[86] Cheng, H.-M.; Lin, K.-F.; et al. Size dependence of photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO quantum dots. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 26, p. 261909, 2006.

[87] Wang, J.Z.; Peres, M.; et al. Annealing properties of ZnO films grown using diethyl zinc and tertiary butanol. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 10, p. 1719, 2005.

[88] Serrano, J.; Manjón, F.J.; et al. Phonon dispersion relations of zinc oxide: Inelastic neutron scattering and ab initio calculations. **Physical Review B**, v. 81, n. 17, p. 174304, 2010.

[89] Langel, Walter. Peter Y. Yu, M.C. Fundamentals of semiconductors; physics and materials properties, 3rd rev. and enlarged edn.(Advanced texts in physics). 2003.

[90] Mosquera, A.A.; Horwat, D.; et al. Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2013.

[91] Gu, Y.; Kuskovsky, I.L.; et al. Quantum confinement in ZnO nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 17, p. 3833–3835, 2004.

[92] Senger, R.T.; Bajaj, K.K. Optical properties of confined polaronic excitons in spherical ionic quantum dots. **Physical Review B**, v. 68, n. 4, p. 45313, 2003.

[93] Dhara, S.; Giri, P.K. Quick single-step mechanosynthesis of ZnO nanorods and their optical characterization: milling time dependence. **Applied Nanoscience**, v. 1, n. 4, p. 165–171, 2011.

[94] Oba, F.; Nishitani, S.R.; et al. Energetics of native defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 2, p. 824–828, 2001.

[95] Wu, X.; Bai, H.; et al. Controlled one-step fabrication of highly oriented ZnO nanoneedle/nanorods arrays at near room temperature. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1655–1657, 2006.

[96] Baruwati, B.; Kumar, D.K.; et al. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for LPG and EtOH. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, n. 2, p. 676–682, 2006.

[97] Mohamed, S.H. Synthesis, structural and ellipsometric evaluation of oxygen-deficient and nearly stoichiometric zinc oxide and indium oxide nanowires/nanoparticles. **Philosophical Magazine**, v. 91, n. 27, p. 3598–3612, 2011.

[98] Zu, P.; Tang, Z.K.; et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. **Solid State Communications**, v. 103, n. 8, p. 459–463, 1997.

[99] Maddahi, P.; Shahtahmasebi, N.; et al. Effect of doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles: study of antibacterial properties. **Materials Science-Poland**, v. 32, n. 2, p. 130–135, 2014.

[100] Onofre, Y.J.; Castro, S. de; et al. Influence of Co-doping on optical properties and traps localization of ZnO films obtained by spray pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 131–135, 2017.

[101] Water, W.; Fang, T.-H.; et al. Effect of growth temperature on photoluminescence and piezoelectric characteristics of ZnO nanowires. **Materials Science and Engineering: B**, v. 158, n. 1-3, p. 75–78, 2009.

[102] Sui, Y.R.; Wu, Y.J.; et al. A study on structural formation and optical properties of Zn_{1-x}Cd_xO thin films synthesized by the DC and RF reactive magnetron co-sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 678, p. 383–388, 2016.

[103] Calzolari, A.; Nardelli, M.B. Dielectric properties and Raman spectra of ZnO from a

- first principles finite-differences/finite-fields approach. **Scientific Reports**, v. 3, p. 2999, 2013.
- [104] Rodrigues, A.D.; Godoy, M.P.F. De; et al. Phonon localization in cubic GaN/AlN superlattices. **Solid State Communications**, v. 186, p. 18–22, 2014.
- [105] Decremps, F.; Pellicer-Porres, J.; et al. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 65, n. 9, p. 921011–921014, 2002.
- [106] Campbell, I.H.; Fauchet, P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. **Solid State Communications**, v. 58, n. 10, p. 739–741, 1986.
- [107] Mora, M.B. De; Monroy, B.M.; et al. Solar Energy Materials & Solar Cells Materials for downconversion in solar cells : Perspectives and challenges. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 165, n. October 2016, p. 59–71, 2017.
- [108] Li, S.; Li, J.; et al. Zinc vacancy-related complex and its abnormal photoluminescence in Zn + -implanted ZnO single crystals. **Materials Letters**, v. 2, p. 10–13, 2016.
- [109] Vanheusden, K.; Warren, W.L.; et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7983–7990, 1996.
- [110] Liu, X.; Wu, X.; et al. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 6, p. 3141–3147, 2004.
- [111] Willander, M.; Nur, O.; et al. Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2643–2667, 2010.
- [112] Lin, B.; Fu, Z.; et al. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Applied physics letters**, v. 79, n. 7, p. 943–945, 2001.
- [113] Zhao, Q.X.; Klason, P.; et al. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 21, p. 211912, 2005.
- [114] Onofre, Y.J.; Castro, S. de; et al. Effect of traps localization in ZnO thin films by photoluminescence spectroscopy. **Materials Letters**, v. 188, p. 37–40, 2017.
- [115] Dijken, A. Van; Meulenkamp, E.A.; et al. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. **Journal of Luminescence**, v. 87, p. 454–456, 2000.
- [116] Ahn, C.H.; Kim, Y.Y.; et al. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, p. 13502, 2009.
- [117] Amiruddin, R.; Kumar, M.C.S. Enhanced visible emission from vertically aligned ZnO nanostructures by aqueous chemical growth process. **Journal of Luminescence**, v. 155, p. 149–155, 2014.
- [118] Djurisić, A.B., Leung, Y.H., et al. Defect emissions in ZnO nanostructures. In: **Nanophotonic Materials and Systems II**. International Society for Optics and Photonics, v.5925.2005, p. 59250F.
- [119] Djurišić, A.B.; Leung, Y.H.; et al. Defect emissions in ZnO nanostructures. **Nanotechnology**, v. 18, n. 9, p. 95702, 2007.
- [120] Anantachaisilp, S.; Meejoo, S.; et al. Nature of red luminescence in oxygen treated hydrothermally grown zinc oxide nanorods. **Journal of Luminescence**, v. 168, p. 20–25, 2015.
- [121] Curcio, A.L.; Martínez Espinosa, J.W.; et al. Effects of cadmium insertion in blue-excited photoluminescence of ZnO. **Optical Materials**, v. 89, n. October 2018, p. 344–348, 2019.
- [122] Özgür, Ü.; Alivov, Y.I.; et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–103, 2005.

- [123] Varshni, Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. **Physica**, v. 34, n. 1, p. 149–154, 1967.
- [124] Meaney, A.J. “ On The Growth and Characterisation of Zinc Oxide .” p. 24–31, 2010.
- [125] Chen, Z.; Shan, Z.; et al. Zinc oxide nanotetrapods. **Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 365, 2004.
- [126] Jun, W.; Changsheng, X.; et al. Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 95, n. 2, p. 157–161, 2002.
- [127] Gallart, M.; Cottineau, T.; et al. Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ single crystals: Polaron and self-trapped exciton formation. **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 13, p. 133104, 2018.
- [128] Alvarez-Quintana, J.; Martínez, E.; et al. Temperature dependent thermal conductivity of polycrystalline ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 6, p. 63713, 2010.
- [129] Özgür, Ü.; Alivov, Y.I.; et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of applied physics**, v. 98, n. 4, p. 11, 2005.
- [130] Jacob, A.A.; Anna, A.; et al. Structural , optical and photodetection characteristics of Cd alloyed ZnO thin film by spin coating Structural , optical and photodetection characteristics of Cd alloyed ZnO thin film by spin coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, n. November, p. 3753–3759, 2016.
- [131] Liu, R.; Zhao, D.; et al. Optical and photocatalytic properties of Zn_{1-x}Cd_xO nanoparticles with tuned oxygen vacancy. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 153377, 2020.
- [132] Al-Naser, Q.A.H.; Zhou, J.; et al. Zn_{1-x}Cd_xO Microtubes: Synthesis and Optical Properties Using Direct Microwave Irradiation. **High Temperature Materials and Processes**, v. 36, n. 9, p. 921–926, 2017.
- [133] Tam, K.H.; Cheung, C.K.; et al. Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 20865–20871, 2006.
- [134] Wang, P.; Chen, N.; et al. Fabrication and properties of Sb-doped ZnO thin films grown by radio frequency (RF) magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 290, n. 1, p. 56–60, 2006.
- [135] Lin, L.; Liu, J.; et al. Correlation between native defects and morphological , structural and optical properties of ZnO nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1523–1527, 2017.
- [136] Li, G.; Zhu, X.; et al. Doping and annealing effects on ZnO : Cd thin films by sol – gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 14, p. 4816–4823, 2011.
- [137] Najim, J.A.; Rozaiq, J.M. Effect Cd doping on the structural and optical properties of ZnO Thin Films. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v. 10, p. 137–150, 2013.
- [138] McCluskey, M.D.; Jokela, S.J. Defects in zno. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 7, p. 10, 2009.
- [139] Marin, R.; Oussta, F.; et al. Europium-doped ZnO nanosponges–controlling optical properties and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 13, p. 3909–3919, 2019.
- [140] Byzynski, G.; Melo, C.; et al. The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals. **Materials & Design**, v. 120, p. 363–375, 2017.
- [141] Kumar, R.; Al-Dossary, O.; et al. Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas–sensor applications: A review. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 2, p. 97–120, 2015.
- [142] Qian, D.; Gerward, L.; et al. Comment on “Catalysis and Temperature Dependence on the Formation of ZnO Nanoparticles and of Zinc Acetate Derivatives Prepared by the Sol–

- Gel Route.” **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 15434–15435, 2004.
- [143] Cheng, B.; Samulski, E.T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. **Chemical Communications**, n. 8, p. 986–987, 2004.
- [144] Li, S.; Eastman, J.A.; et al. Size effects in nanostructured ferroelectrics. **Physics Letters-Section A**, v. 212, n. 6, p. 341–346, 1996.
- [145] Yanhong, L.; Dejun, W.; et al. A study of quantum confinement properties of photogenerated charges in ZnO nanoparticles by surface photovoltage spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 10, p. 3202–3206, 2004.
- [146] Heo, Y.W.; Norton, D.P.; et al. ZnO nanowire growth and devices. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 1-2, p. 1–47, 2004.
- [147] Lin, K.-F.; Cheng, H.-M.; et al. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method. **Chemical Physics Letters**, v. 409, n. 4-6, p. 208–211, 2005.
- [148] Manzoor, U.; Islam, M.; et al. Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 41, n. 9, p. 1669–1672, 2009.
- [149] Rodnyi, P.A.; Khodyuk, I. V Optical and luminescence properties of zinc oxide. **Optics and Spectroscopy**, v. 111, n. 5, p. 776–785, 2011.